

**Synthese, Eigenschaften und Additionsreaktionen
der Δ^3 -Oxazolone-(2) und Δ^3 -Thiazolone-(2)**

von
Jürgen Uhl
aus
München

1973 # 188

**Synthese, Eigenschaften und Additionsreaktionen
der Δ^3 -Oxazolone-(2) und Δ^3 -Thiazolone-(2)**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Jürgen Uhl
aus
München

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 12. März 1973

Dekan : Universitätsprofessor Dr. W. Heumann
Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. H. Hofmann
Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

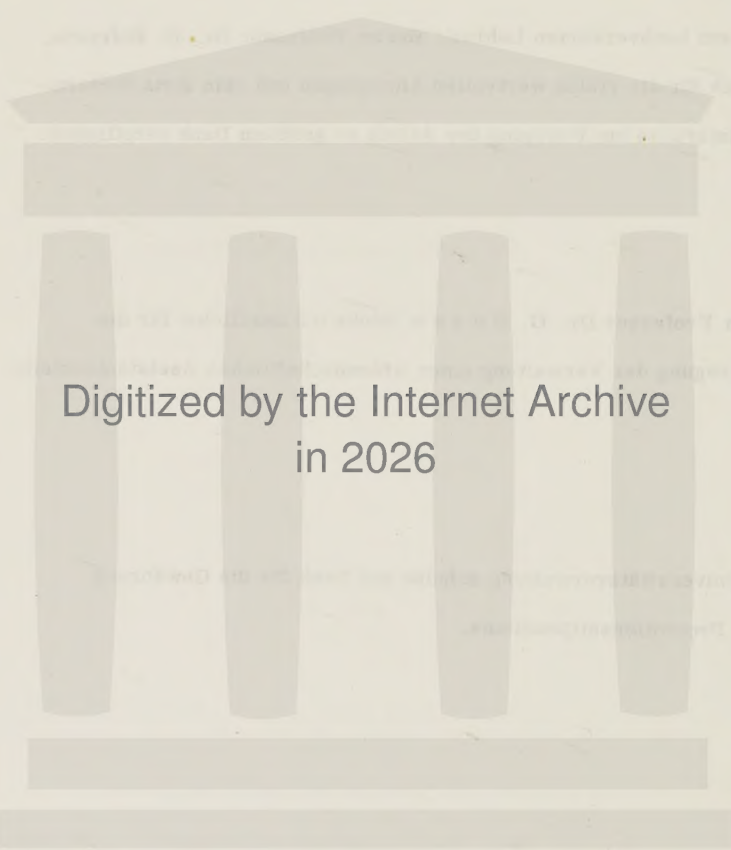
MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hofmann,
bin ich für die vielen wertvollen Anregungen und sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. G. H e s s e danke ich herzlichst für die
Übertragung der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

Der Universitätsverwaltung schulde ich Dank für die Gewährung
eines Promotionsstipendiums.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548406_0050

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	1
THEORETISCHER TEIL	
<u>A</u> Darstellung und physikalische Eigenschaften der Δ^3 -Thiazolone-(2)	6
I. 1. Darstellung der tertiären α -Mercaptoketone	6
I. 2. Eigenschaften der tertiären α -Mercaptoketone	10
II. 1. Darstellung der α -Ketoalkyl-thiol-carbamidsäureester	14
II. 2. Eigenschaften der α -Ketoalkyl-thiol-carbamidsäureester ..	19
III. Synthese und Eigenschaften der Δ^3 -Thiazolone-(2) und Δ^4 -Thiazolone-(2)	26
III. 1. Die isomeren Dihydrothiazolone	26
III. 2. Die Dehydratisierung der tertiären α -Ketoalkyl- thiol-carbamidsäureester	29
III. 3. Die physikalischen Eigenschaften der Δ^3 -Thiazolone-(2) ...	33
III. 4. Die Dehydratisierung eines sekundären α -Ketoalkyl-thiol- carbamidsäureesters zum Δ^4 -Thiazolon-(2)	39
<u>B</u> Additionsreaktionen der Δ^3 -Thiazolone-(2) und Δ^3 -Oxazolone-(2)	43
1. Die Lithiumalanatreduktion der Δ^3 -Thiazolone-(2)	43
2. Additionen an die C=N-Bindung der Δ^3 -Thiazolone-(2) und Δ^3 -Oxazolone-(2) analog zur Michaeladdition	44
3. Die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid	51
4. Die Alkalispaltung der Δ^3 -Thiazolone-(2)	57

DISKUSSION DER SPEKTREN

1.	Die α -Mercaptoketone und deren Derivate	61
2.	Die Thiolcarbamidsäureester	65
3.	Die Δ^3 - bzw. Δ^4 -Thiazolone-(2)	71
4.	Die Reduktionsprodukte der Δ^3 -Thiazolone-(2)	77
5.	Die "Michael"-additionsverbindungen des 5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -thiazolons-(2) und 5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -oxazolons-(2)	82
6.	Die Produkte der Grignardreaktion	100

EXPERIMENTELLER TEIL

1.	Darstellung der α -Mercaptoketone	105
2.	Darstellung der Thiolcarbamidsäureester	109
3.	Darstellung der Δ^3 - bzw. Δ^4 -Thiazolone-(2)	113
4.	Darstellung der Thiazolidone-(2) und deren Acetate	115
5.	Darstellung der "Michaeladdukte" des 5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -thiazolons-(2)	119
6.	Additionen an die C=N - Bindung der Δ^3 -oxazolone-(2)	124
7.	Darstellung der Grignardprodukte	128

LITERATURVERZEICHNIS	131
----------------------------	-----

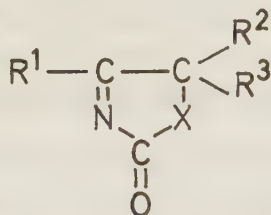
ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der Arbeit wird die Darstellung von substituierten Δ^3 -Thiazolonen-(2) beschrieben. Dazu wurden tertiäre α -Mercapto-ketone mit N-Chlorsulfonyl-isocyanat umgesetzt und zu den α -Keto-alkyl-thiol-carbamidsäureestern hydrolysiert. Deren thermische Cyclo-dehydratisierung lieferte die Δ^3 -Thiazolone-(2). Die physikalischen Eigenschaften dieser neuen Verbindungsklasse wurden mit denen der analogen Δ^3 -Oxazolone-(2) verglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die chemischen Eigenschaften der Δ^3 -Thiazolone-(2), insbesondere die Additionsreaktionen an ihre C=N-Bindung, untersucht und mit den Eigenschaften der Δ^3 -Oxazolone-(2) verglichen. Dabei wurde mit Ausnahme von Grignard-Verbindungen ein Nucleophil stets an C-4 addiert, wobei 4-substituierte 2-Thiazolidone (bzw. 2-Oxazolidone) entstanden, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind. Mit Phenylmagnesiumbromid tritt dagegen eine Addition an die C=O -Doppelbindung ein.

Ausgang und Zielsetzung der Arbeit

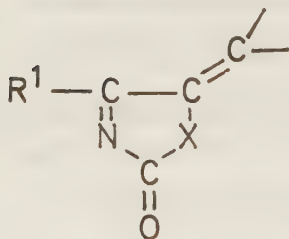
Von den 5-Ring-Heterocyclen mit 2 Heteroatomen des Typs



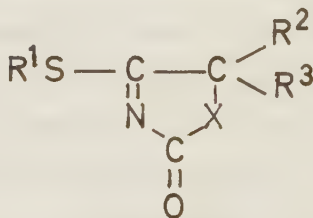
X = NH, O, S

waren bisher echte Derivate unbekannt. Die wenigen in der Literatur aufgeführten Verbindungen dieses Typs enthalten entweder am C-5 eine exocyclische Doppelbindung ¹⁾ (Typ A) oder sie stellen Enol- bzw. Enthiolderivate der entsprechenden Azoldione-(2,4) ²⁾ dar (Typ B).

Typ A :



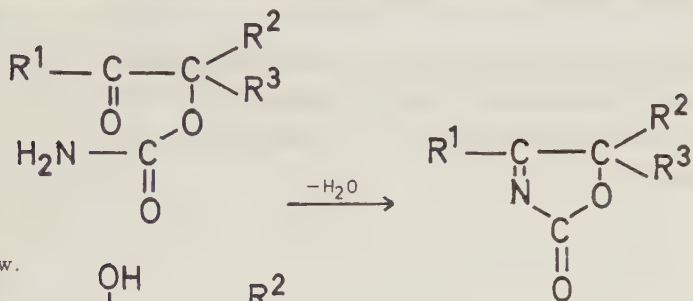
Typ B : z. B.



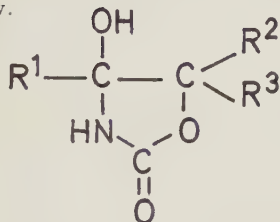
Sie sind somit nur formal als Derivate der Δ^3 -Oxazolone-(2), Δ^3 -Thiazolone-(2) bzw. Δ^3 -Imidazolone-(2) anzusehen.

In der Dissertation von R. Wagner und in meiner Diplomarbeit ³⁾ wurden erstmals echte Verbindungen des Δ^3 -Oxazolone-(2) - Typs (X = O) beschrieben. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte durch Erhitzen der entsprechenden α -Ketoalkyl-carbamidsäureester über ihren Schmelzpunkt, wobei unter Was-

serabspaltung nahezu quantitativ die Δ^3 -Oxazolone-(2) entstanden;

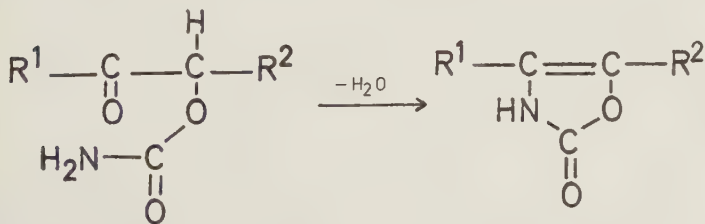


bzw.

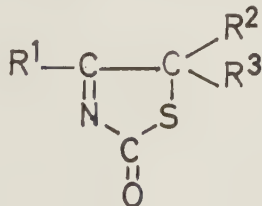


z. B. $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{CH}_3$

Im Verlauf dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß primäre und sekundäre α -Ketoalkyl-carbamidsäureester (R^2 oder $\text{R}^3 = \text{H}$) nicht die gewünschten Δ^3 -Oxazolone-(2), sondern die bereits bekannten Δ^4 -Oxazolone-(2)⁴⁾ liefern:



Für die vorliegende Arbeit ergab sich daher zunächst die Aufgabe, die Synthese der noch unbekannten Δ^3 -Thiazolone-(2) ($\text{X} = \text{S}$)



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 \neq \text{H}$

durchzuführen und deren physikalische Eigenschaften zu behandeln.

Daran anschließend sollte untersucht werden, in welchem Ausmaße die C=N - Bindung der Δ^3 -Oxazolone-(2) und Δ^3 -Thiazolone-(2), die durch die benachbarte Carbonylfunktion aktiviert ist, die Addition nucleophiler Reagentien gestattet.

THEORETISCHER

TEIL

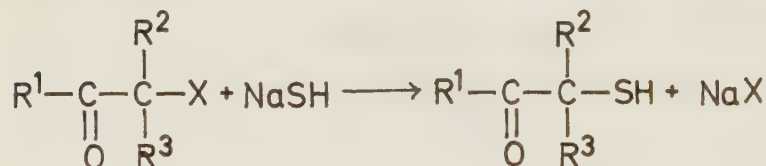
A. Darstellung und physikalische Eigenschaften
der Δ^3 -Thiazolone-(2)

I. Darstellung und Eigenschaften von tertiären α -Mercaptoketonen

1. Darstellung der tertiären α -Mercaptoketone

1.1. Allgemeine Synthesen von α -Mercaptoketonen

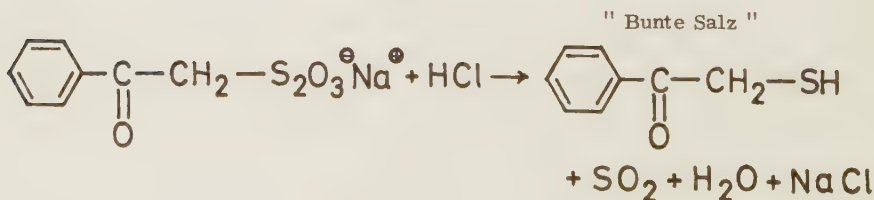
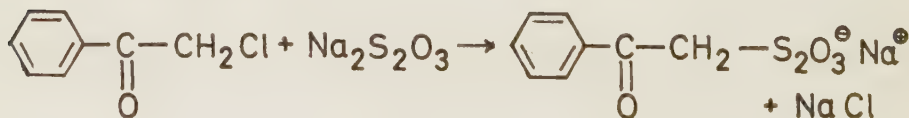
Im allgemeinen lassen sich α -Mercaptoketone aus α -Halogenketonen und NaSH darstellen ⁵⁾ :



X = Cl oder Br

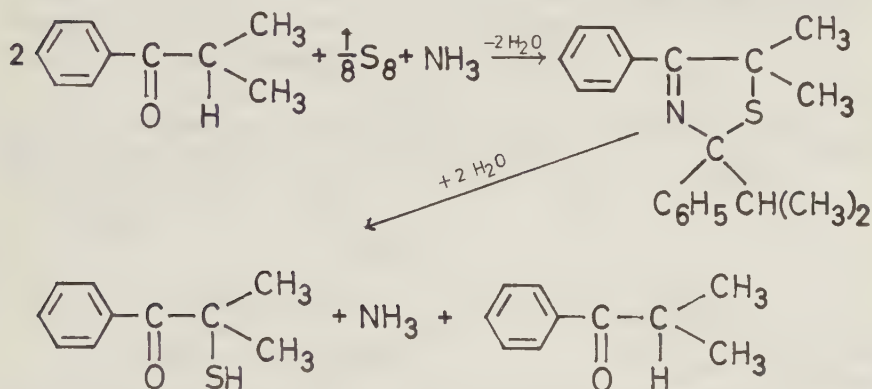
Die Ausbeuten sind hierbei, wenn R^2 oder $\text{R}^3 \neq \text{C}_6\text{H}_5$, sehr gut.

Eine weitere Synthesemöglichkeit besteht in der Hydrolyse von Thioestern ⁶⁾ und von "Bunte-Salzen" ⁷⁾, z. B.



Die von Asinger ⁸⁾ angegebene Synthese von α -Mercaptoketonen durch saure Hydrolyse von Δ^3 -Thiazolinen ist im Falle der tertiären α -Mercaptoketone den anderen Methoden deutlich unterlegen.

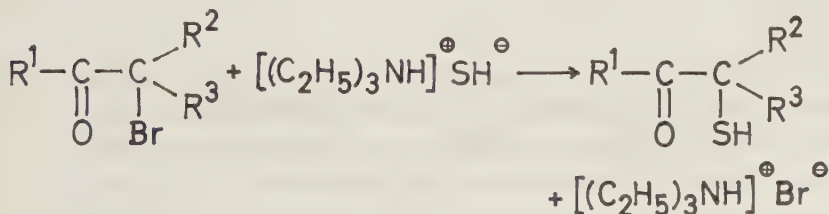
So beträgt die Ausbeute bei der Umsetzung:



nur ca. 8 % (bezogen auf das Ausgangsketon), während man bei der entsprechenden Synthese über das α -Bromketon eine Ausbeute von ca. 65 % erreicht.

1.2 Darstellung der in dieser Arbeit als Ausgangssubstanzen verwendeten α -Mercaptoketone

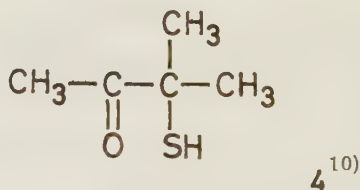
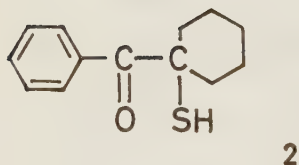
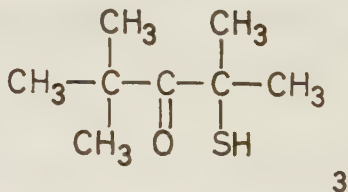
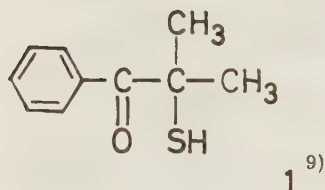
Zur Darstellung der tertiären α -Mercaptoketone hat sich die Substitution von Br durch die SH-Gruppe mit Hilfe von Triäthylammoniumhydrogensulfid in Methylenchlorid bei ca. -10° als sehr günstig erwiesen ⁹⁾:



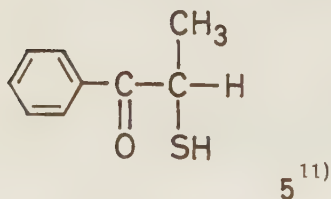
Das Triäthylammoniumbromid fällt bei dieser Temperatur während der Zugabe des α -Bromketons aus und verschiebt dadurch das Gleichgewicht nach rechts.

Nach dieser Methode wurden die α -Mercaptoketone 1 - 4 synthetisiert, von denen 2 und 3 bisher noch nicht beschrieben waren.

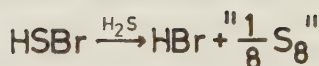
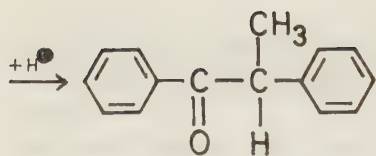
Tertiäre α -Mercaptoketone:



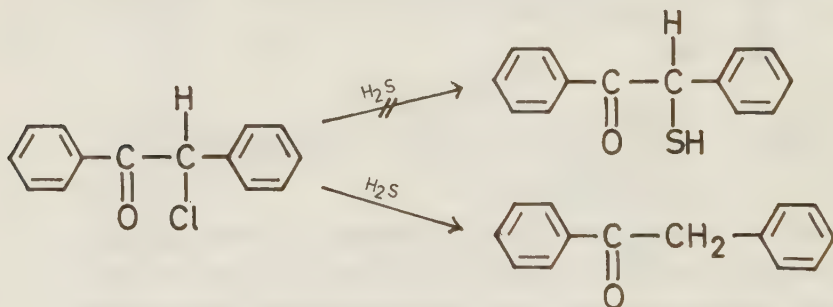
Sekundäres α -Mercaptoketon:



Die Verbindungen 1 - 5 wurden wegen ihres üblen Geruches und der thermischen Instabilität (vgl. Kap. I. 2) meist ohne weitere Reinigung umgesetzt. Da die Folgeprodukte gut kristallisierende, geruchlose Substanzen darstellen, wurde erst auf dieser Stufe eine Reindarstellung durchgeführt.



Über eine ähnliche Erfahrung haben vor kurzem M. Oki, W. Funakoshi und A. Nakamura ¹²⁾ berichtet, die beim Behandeln von 2-Chlor-1,2-diphenyl-äthanon-(1) mit H_2S oder Natriumhydrogensulfid in Äthanol quantitativ das Ausgangsketon erhielten:



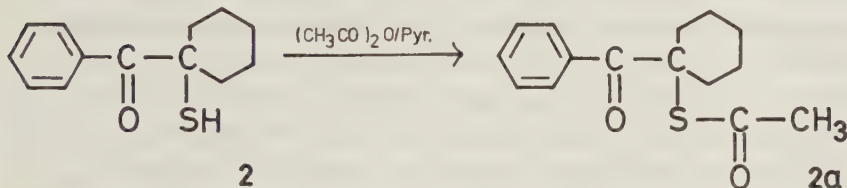
2. Eigenschaften der tertiären α -Mercaptoketone

Die tertiären α -Mercaptoketone 1 - 4 sind farblose Öle und besitzen schon bei hoher Verdünnung einen widerlich süßlichen, lang anhaltenden Geruch. Gegenüber milden Oxydationsmitteln, wie Luftsauerstoff, sind die tertiären α -Mercaptoketone nur mäßig empfindlich, da allgemein die Oxydationsempfindlichkeit in der Reihe

primäres Mercaptan > sekundäres Mercaptan > tertiäres Mercaptan abnimmt ¹³⁾.

Zur Identifizierung und Analyse der neu dargestellten α -Mercaptoketone 2 und 3 wurden geruchlose Derivate dieser Verbindungsklasse hergestellt.

2.1. Umsetzung mit Acetanhydrid/Pyridin: Darstellung der S-Acetylverbindung:

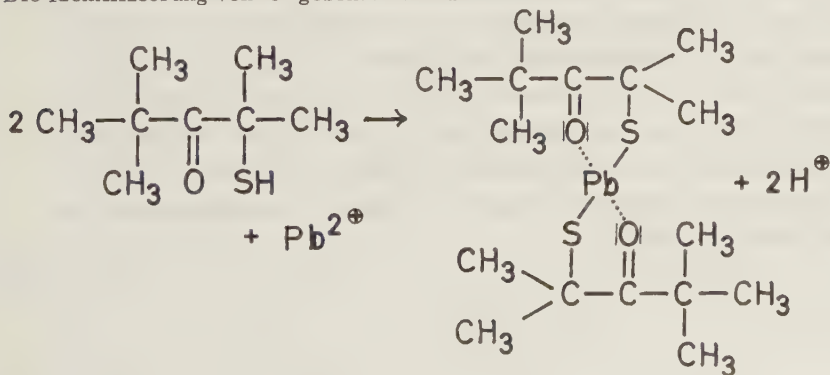


Die Thiolacetate von **2** und **1** ¹¹⁾ sind gut kristallisierende Verbindungen. Ihre IR-Spektren zeigen neben der Keto-C=O - Bande eine weitere intensitätsstarke Bande bei 1670 - 75 cm⁻¹, die der Thiolester -C=O - Bande zugeschrieben wird ¹⁴⁾

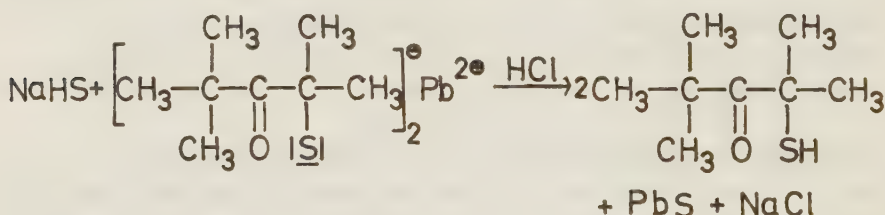
Durch Hydrolyse mit 5 %iger NaOH ließ sich das Thiolacetat **1a** wieder in **1** rückverseifen. Daraus ergab sich eine weitere Synthesemöglichkeit für **1** durch Umsetzung von 2-Brom-2-methyl-1-phenyl-äthanon-(1) mit Kaliumthioacetat zu **1a** und nachfolgender alkalischer Verseifung. Die bessere Ausbeute wurde jedoch bei der direkten Substitution des Halogens durch die SH-Gruppe erhalten.

2.2. Umsetzung mit wäßriger Pb(Ac)₂ -Lösung ¹⁵⁾:

Die Identifizierung von **3** geschah über sein Bleisalz:

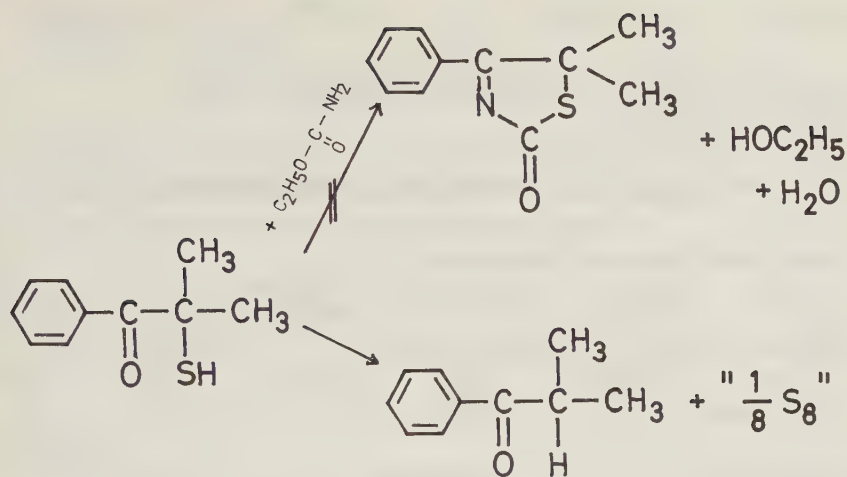


Der aus einer Lösung von 3 in Methanol mit wäßriger Bleiacetatlösung ausfallende, gelbe, kristalline Niederschlag verfärbt sich bei längerem Stehen unter PbS-Bildung nach braun. Für das Vorliegen der Chelatstruktur spricht das deutliche Absinken der C=O - Doppelbindungsfrequenz von 1680 cm^{-1} auf 1660 cm^{-1} bei der Salzbildung. Verbindung 3, die durch Destillation (s. Kap. 2, 3) nicht gereinigt werden kann, ließ sich über ihr Bleisalz rein darstellen. Dazu wurde eine ätherische Suspension des Bleisalzes mit einer NaHS-Lösung versetzt und anschließend angesäuert; man erhielt so das reine α -Mercaptoketon 3 :



2.3. Entschwefelung bei höherer Temperatur

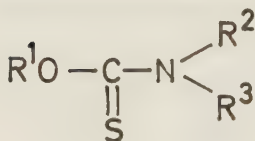
Die schon bei der Darstellung beobachtete Entschwefelungstendenz der α -Mercaptoketone zeigt sich auch beim Erhitzen der höherkettigen Verbindungen. Während das 2-Mercapto-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) 1 noch glatt unter vermindertem Druck destillierbar ist, wird unter ähnlichen Bedingungen 2 in Benzoylcyclohexan und elementaren Schwefel gespalten. Wegen dieser Schwefelabspaltung, die besonders in Gegenwart von Luft-sauerstoff eintritt, waren Versuche zur Darstellung der gewünschten Δ^3 -Thiazolone-(2) analog der Methode von Gompper ⁴⁾ durch Erhitzen des Mercaptoketons mit Urethan erfolglos. So brachte die Umsetzung von 1 mit Äthylurethan bei höherer Temperatur neben elementarem Schwefel nur das schwefelfreie Keton:



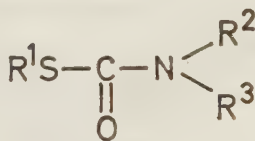
II. Die tertiären α -Ketoalkyl-thiol-carbamidsäureester

1. Darstellung der α -Ketoalkyl-thiol-carbamidsäureester

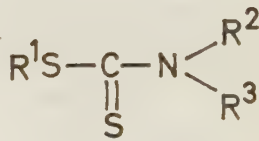
Von den drei Klassen der Thiourethane:



Thionurethane ¹⁶⁾

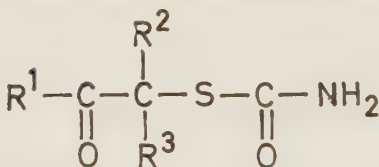


Thiolurethane



Dithiourethane ¹⁶⁾

kamen als Ausgangsmaterial zur Synthese der Δ^3 -Thiazolone-(2) Thiolurethane mit folgenden Strukturelementen in Frage:

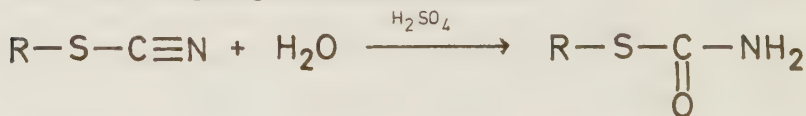


a) unsubstituierter NH_2 -Gruppe

b) tertiärer Ketoalkylgruppe.

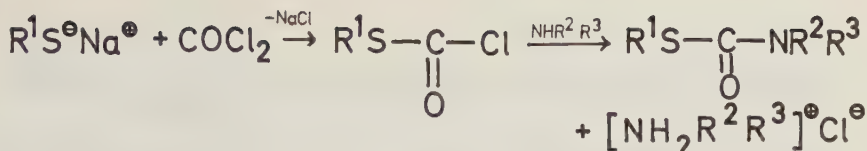
Thiolcarbamidsäureester mit diesen beiden geforderten Strukturmerkmalen waren meines Wissens noch nicht dargestellt.

Allgemein lassen sich S-Alkylthiourethane ¹⁷⁾ in mäßiger Ausbeute (30-50 %) durch Wasseranlagerung an Rhodanide darstellen:



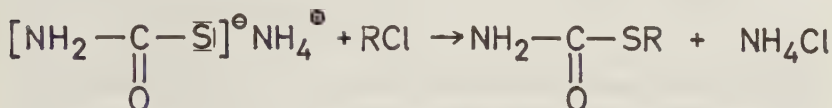
Diese Methode versagt jedoch bei den tertiären Alkylrhodaniden, bei denen der Thiocyansäureester hydrolysiert wird ¹⁸⁾.

Eine weitere, häufig angewandte Darstellungsmethode beruht auf der Umsetzung von Monothiokohlensäure-S-ester-chloriden mit Aminen:



Die Umsetzung mit NH_3 ($R_2, R_3 = H$) liefert jedoch ein Gemisch der Mono- und Di-acylverbindung.

Eine Darstellung über thiocarbamidsaure Salze, gemäß



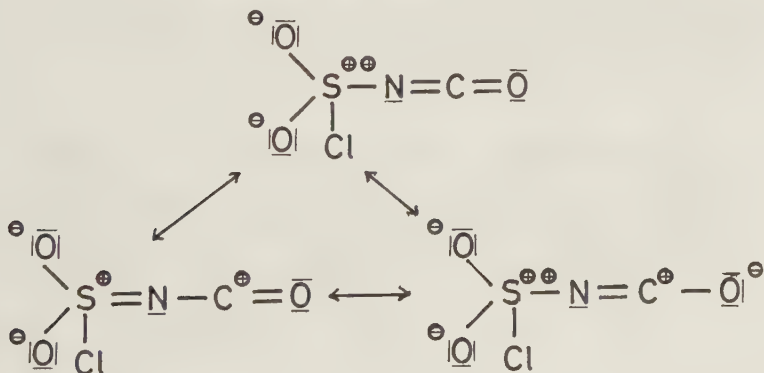
schien wegen der bei diesen Synthesen nötigen höheren Temperaturen nicht vorteilhaft.

Aus diesen Gründen habe ich, wie bei den Δ^3 -Oxazolonen-(2), die in I dargestellten α -Mercaptoketone mit dem käuflichen N-Chlorsulfonylisocyanat ^{19, 20} umgesetzt.

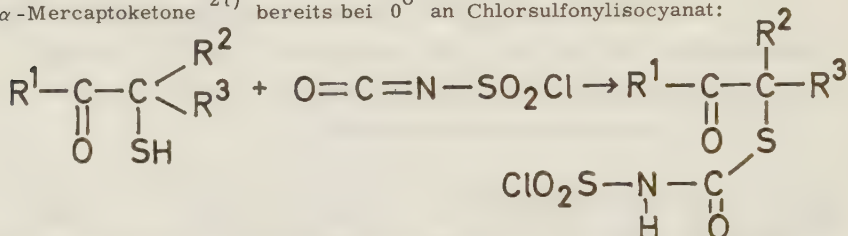
Dieses Reagenz besitzt zwei verschiedene reaktive Gruppierungen:

- a) eine relativ reaktionsträge Sulfochloridfunktion
- b) eine extrem reaktive Isocyanatfunktion

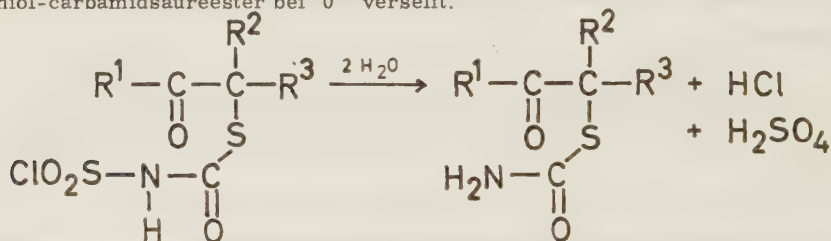
Dies rührt von der starken Elektronenverarmung am Carbonyl-C-Atom her, die durch den induktiven und mesomeren Einfluß der SO_2Cl -Gruppe hervorgerufen wird.



Ähnlich den α -Hydroxyketonen, addieren sich auch die weniger nucleophilen α -Mercaptoketone ²¹⁾ bereits bei 0° an Chlorsulfonylisocyanat:

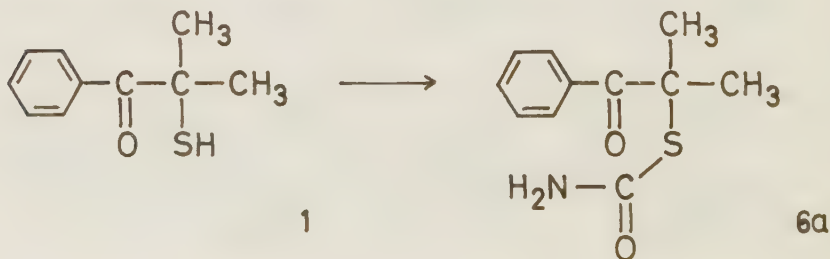


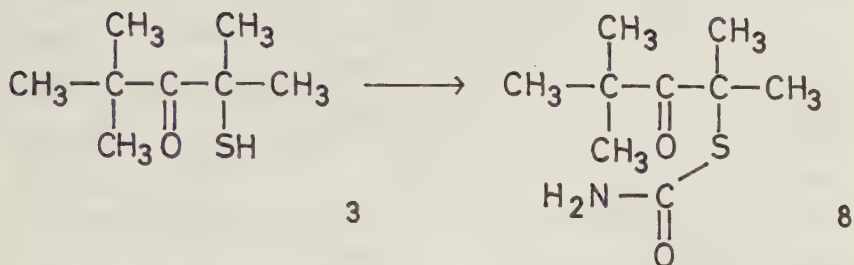
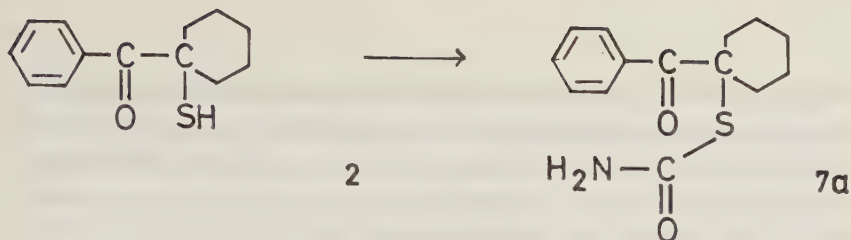
Die primär entstehenden, hydrolyseempfindlichen N-Sulfochloride wurden nicht isoliert, sondern mit Wasser gleich zu den gewünschten α -Ketoalkylthiol-carbamidsäureester bei 0° verseift.



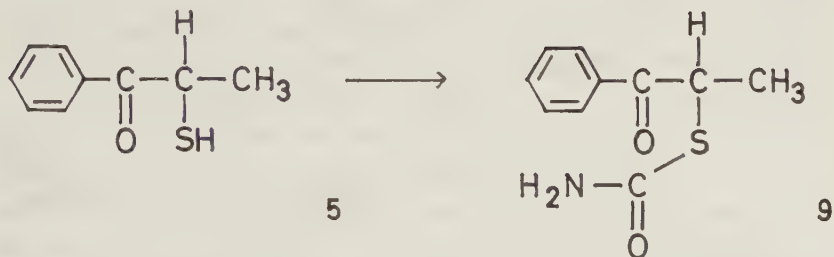
Die so dargestellten Substanzen mit den geforderten Strukturelementen stellen farblose, gut kristallisierende Verbindungen dar, die unter den Bedingungen der Synthese aus dem Reaktionsgemisch ausfielen. Der Vorteil dieses Synthesewegs besteht darin, daß auch unreine α -Mercaptoketone zur Umsetzung gebracht werden können; die Reinigung erfolgt dann auf der Stufe der geruchlosen Thiolurethane.

Tertiäre Thiolcarbamidsäureester:

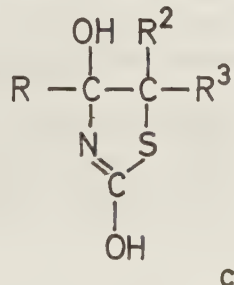
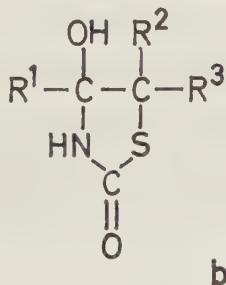
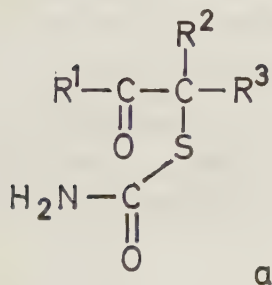




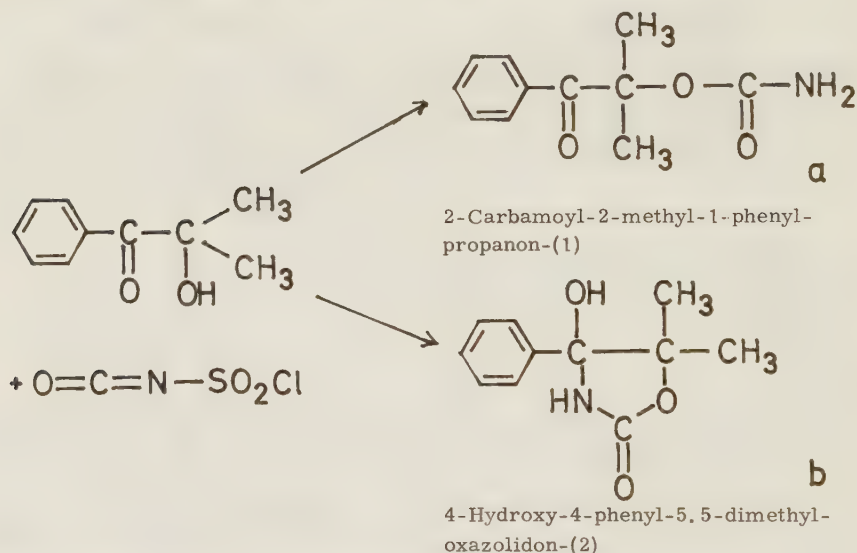
Sekundärer Thiolcarbamidsäureester:



Während 8 und 9 eindeutig nur in der offenkettigen Form a vorliegen, entstehen bei der Synthese von 6 und 7 Gemische der offenkettigen Form und der Ringform b (bzw. c).



Auch die isolierte, rein offenkettige Form 6a zeigt eine große Tendenz unter H^+ -Katalyse in die entsprechenden Ringformen überzugehen. So war säurehaltiges 6a nach 24-stündigem Stehen zum großen Teil isomerisiert. Das Entstehen eines Isomerengemisches von 6 schließt sich eng an die Befunde bei den analogen Sauerstoffverbindungen an, z. B.



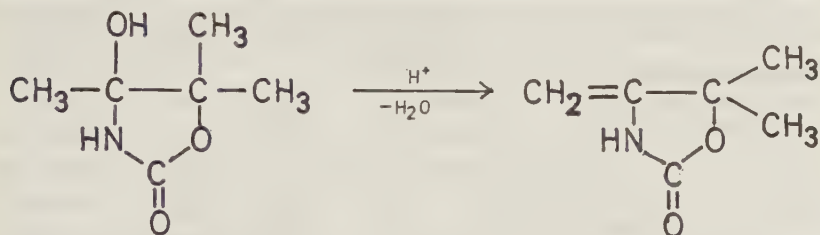
Es konnte auch hier nur ein Gemisch von "a" mit "b" erhalten werden. Dagegen liegt die tert. Butylverbindung 8, wie auch die analoge Sauerstoffverbindung nur in der offenkettigen Form vor.

Entgegen den Verhältnissen bei der Synthese der Δ^3 -Oxazolone-(2) findet in der Schwefel-Reihe eine Dehydratisierung nur dann statt, wenn man von säurefreiem, rein offenkettigem 6a ausgeht.

Es mußten deshalb die Synthesebedingungen für den Thiol-carbamidsäure-ester 6 so gewählt werden, daß die reine, offenkettige Form a aus dem Reaktionsgemisch ausfiel. Sie erwies sich nach dem Neutralwaschen mit

Wasser und Aufbewahren bei tiefer Temperatur (-20°) als einigermaßen stabil. Bei 7 konnte die reine Form a durch fraktionierte Kristallisation des säurefreien Rohprodukts erhalten werden.

Die Umsetzung von 4 ($\text{CH}_3\text{-CO-}$ an Stelle der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-}$ Gruppe!) mit N-Chlorsulfonyl-isocyanat wurde wegen der aus der Δ^3 - Oxazolon-(2) - Reihe bekannten Konkurrenzreaktion:



dahingegen variiert, daß das primär entstehende N-Sulfochlorid mit Natriumhydrogencarbonatlösung vorsichtig bei 0° hydrolysiert wurde. Selbst die mehrstündige Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther in einem Perforator nach Kutscher-Steucler brachte jedoch außer Ausgangsmercaptopketon keinen Thiolcarbamidsäureester. Wahrscheinlich trat hier bei der Hydrolyse der Sulfochloridgruppe gleichzeitig Rückspaltung der Thiourethanfunktion ein, so daß man nur das scheinbar nicht umgesetzte Ausgangsmercaptopketon erhielt. Weitere Versuche zur Darstellung dieser Verbindung wurden nicht unternommen, da aus den Erfahrungen der Δ^3 - Oxazolon-(2) - Reihe und den nun bekannten Eigenschaften der übrigen Thiolcarbamidsäureester für diese Verbindung keine Dehydratisierung zum gewünschten Δ^3 - Thiazolon-(2) zu erwarten war.

2. Eigenschaften der α - Ketoalkyl-thiol-carbamidsäureester

Die in II. 1 dargestellten Verbindungen stellen farblose, kristalline Substanzen dar, die sich in unpolaren Lösungsmitteln nur schlecht lösen, dagegen gut löslich in mäßig polaren Solventien (z. B. Chloroform, Benzol) sind. Sie

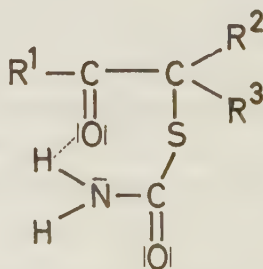
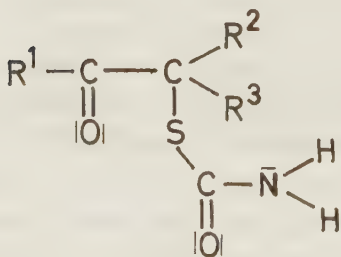
können, wie beschrieben, in der offenkettigen Form (a) oder der Ringform (b) (bzw. c) vorliegen, von denen nur a zur Dehydratisierung befähigt ist. Die Identifizierung dieser Form ist auf Grund der spektralen Daten leicht möglich.

2.1. IR - Spektren der offenkettigen Thiolcarbamidsäureester

Wie bei den analogen α -Ketoalkyl-urethanen findet man auch hier im NH - Valenzschwingungsbereich mehrere Banden.

6a :	3425 ,	3350 ,	3275 ,	3215 cm^{-1}
7a :	3470 ,	3390 ,	3340 ,	3250 , 3210 cm^{-1}
8 :	3460 ,	3350 ,	3270 ,	3210 cm^{-1}
9 :	3430 ,	3335 ,	3300 ,	3200 cm^{-1}

Durch das Vorliegen von nicht isolierbaren, rotationsisomeren Formen und der Möglichkeit, inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, wird für eine weitere Aufspaltung der NH-Valenzschwingung gesorgt. Im Spektrum sind folglich mehr als die bei normalen Säureamiden üblichen zwei NH-Valenzschwingungen (ν_{sym} und ν_{asym}) zu sehen.



Die C=O - Valenzschwingungen der Thiolurethan- und der Ketogruppe liefern eine intensitätsstarke, meist nicht aufgelöste Bande mit mehreren Schultern im Bereich $1665 - 1690 \text{ cm}^{-1}$:

6a :	1673 cm ⁻¹ , Schulter bei 1655 cm ⁻¹
7a :	1667 cm ⁻¹ , Schulter bei 1652 cm ⁻¹
8 :	1689 cm ⁻¹ und 1676 cm ⁻¹
9 :	1665 cm ⁻¹ , Schulter bei 1650 cm ⁻¹

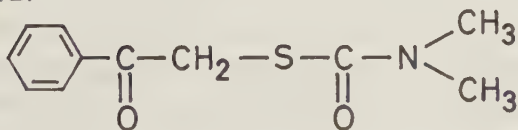
Während in der Sauerstoffreihe, die C = O - Banden einzeln/ bei deutlich unterscheidbaren Frequenzen erschienen und auch eine klare Verschiebung gegenüber der C = O - Valenzschwingung der entsprechenden Ringform zeigten, ist hier eine derartige Unterscheidung nicht möglich:

Durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amino- und Ketogruppe erscheint die C = O - Ketobande bei verhältnismäßig niedrigen Wellenzahlen. Die für nicht konjugierte, aliphatische Ketone besonders tiefe Lage der C = O - Valenzschwingung von 8 (bei 1689 cm⁻¹) ist zusätzlich durch die Anhäufung sperriger Substituenten bedingt. Ein ähnlicher Effekt ist z. B. beim Hexamethylaceton beschrieben ²²⁾.

In dem genannten Frequenzbereich absorbiert auch die C = O -Bindung der Thiolurethangruppierung, wie ein Vergleich mit den wenigen in der Literatur bekannten Angaben zeigt.

z. B.

C=O bei 1650 cm⁻¹ ²³⁾



Die bei meinen Verbindungen gefundenen höheren Wellenzahlen (um 1670 cm⁻¹) der Thiol-carbamid-gruppe sind darauf zurückzuführen, daß beim Übergang von der tertiären zur primären Aminogruppe ein Ansteigen der C = O -Frequenz erfolgt ²⁴⁾.

Beide C = O -Banden absorbieren folglich bei ähnlichen Wellenzahlen. Auch die C = O -Valenzschwingung des 2-Thiazolidonringes (also der Form b!) liegt in diesem Bereich. Der Übergang der offenen Form in die Ringform b

zeigt sich somit bei den Thiolcarbamidsäureestern im Gegensatz zur Sauerstoffreihe nicht durch ein Ansteigen der $C=O$ -Valenzschwingungsbande an (vgl. III. 3. 2).

Eine Zuordnung zur offenkettigen Form oder Ringform b bzw. c ist im IR-Spektrum dagegen durch die NH-Deformationsschwingung möglich. Nach L. Bellamy ²⁵⁾ ist für Thiolurethane mit primärer Aminogruppe (d.h. der offenkettigen Form a) im Bereich um 1600 cm^{-1} die Säureamidbande II, die von der NH_2 -Spreiz- oder Knickschwingung herrührt, zu erwarten. In Übereinstimmung hiermit findet man bei 6a, 7a, 8 und 9 eine Bande bei diesen Wellenzahlen. In dem Gemisch von 6b und 6c fehlt sie jedoch. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Säureamidbande II in sekundären cyclischen Amiden (Lactamen) mit einer Ringgröße $n < 9$ auch nicht auftritt ²⁶⁾.

2. 2. NMR-Spektren der offenkettigen Thiolcarbamidsäureester

Eine bessere, auch quantitative Zuordnung gelingt mit Hilfe des 1H -Kernresonanzspektrums:

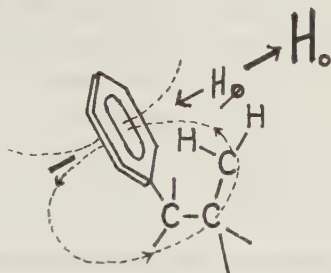
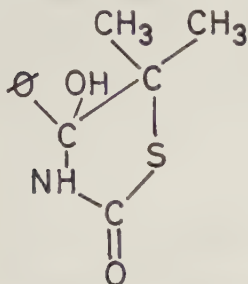
Die Lage der Aromatensignale:

Bei den Verbindungen 6a, 7a und 9 ist auf Grund des Vorliegens in der offenkettigen Form a zu erwarten, daß die beiden zur Carbonylgruppe o-ständigen H-Atome am Benzolring durch den Anisotropiekegel der $C=O$ -Gruppierung nach tieferem Feld verschoben sind. Ein Vergleich zeigt, daß dieser Effekt in den 1H -NMR-Spektren der obigen Verbindungen eintritt, und die beiden Protonen, angenähert als Doppeldublett, deutlich abgesetzt von den übrigen aromatischen H-Atomen im Bereich $1,86 - 2,19 \tau$ erscheinen.

Die Lage der Methylprotonen im 1H -NMR-Spektrum von 6a:

Die offenkettige Form 6a zeigt ein Singulett für beide Methylgruppen. Dies

ist auch zu erwarten, wenn man eine angenähert freie Rotation zugrunde legt. Dagegen sollte man bei den entsprechenden Ringformen 6b (bzw. 6c) für jede Methylgruppe ein getrenntes Singulett erhalten. Das Signal der zur Phenylgruppe cis-ständigen Methylgruppe sollte hier durch den Ringstromeffekt der Phenylgruppe zur höheren Feldstärke verschoben sein, als das der transständigen Methylgruppe ²⁷⁾.

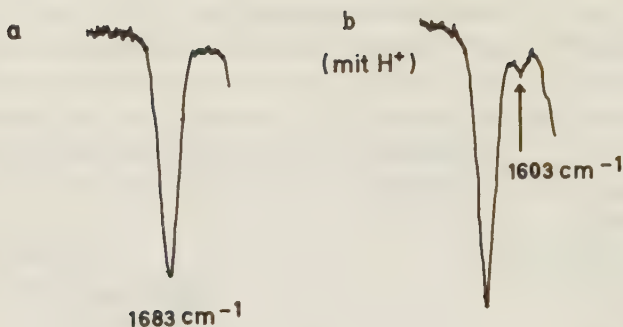


In Übereinstimmung mit der Struktur findet man ferner bei der offenkettigen Form nur ein breites Signal für die zwei Protonen der NH_2 -Gruppe, welches je nach dem Lösungsmittel bei unterschiedlichen Feldstärken liegt und beim H/D - Austausch verschwindet.

2.3. Die Spektren der isomeren Ringform 6b (bzw. 6c)

Durch mehrstägliches Rühren des Rohproduktes 6 in Essigsäure bei Raumtemperatur erhielt man ein Gemisch, das aus den tautomeren Ringformen 6b und wenig 6c bestand, aber frei von der offenkettigen Form a war.

Im IR - Spektrum beobachtet man im Bereich $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ eine von 6a deutlich verschiedene Aufspaltung mit einer sehr intensiven Bande bei 3340 cm^{-1} . Auf ein starkes Überwiegen der Ringform 6b gegenüber 6c bei Raumtemperatur (in mäßig polaren Lösungsmitteln) läßt das Verdünnungsspektrum in Chloroform schließen. Eine bei 1683 cm^{-1} erscheinende intensive Bande deutet auf die Lactamstruktur 6b. Eine Säureamidbande II wird nicht mehr beobachtet.



Bei Säurezusatz wird das Gleichgewicht, selbst in Chloroform, in Richtung auf das Lactim 6c hin verschoben, was sich durch das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei 1603 cm^{-1} bemerkbar macht.

Im festen Zustand (in KBr) aufgenommen, spaltet die $\text{C}=\text{O}$ - Bande auf. Dies ist auf Assoziation im Kristallzustand zurückzuführen.

Im ^1H - Kernresonanzspektrum findet man zwei Methylsingulets bei $\tau = 8,92$ und $\tau = 8,52$. Sie sind, wie in 2.2 beschrieben, dadurch zu erklären, daß in den Ringformen eine Methylgruppe transständig, die andere cisständig zur Phenylgruppe ist. Wie erwartet, unterscheiden sich die beiden Formen 6b und 6c nicht in der Lage der Signale.

Drei weitere breite Signale, die beim H/D - Austausch verschwinden, kommen den NH - und OH - Protonen zu, wobei ich annehme, daß die OH - Protonen am $\text{C}-4$ (sowohl in der Form b, als auch in der Form c) bei gleichen Feldstärken erscheinen. Wegen der schlechten Integrierbarkeit der breiten Signale konnte mit deren Hilfe keine quantitativen Aussagen über das Tautomerengleichgewicht gemacht werden, zumal eines der drei Signale im Aromatenbereich lag. Man darf jedoch ein starkes Überwiegen der einen Form,

also 6b, annehmen.

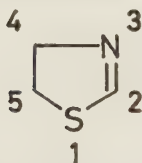
Eine Verschiebung der o-ständigen H-Atome am Phenylring (wie bei 6a beschrieben) nach tieferem Feld ist bei den isomeren Ringformen nicht zu erwarten und wurde auch nicht gefunden.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak in Übereinstimmung mit den obigen Formeln bei $m/e = 223$. Die Fragmentierung erfolgt nach der Wasserabspaltung zu 10 in der dort beschriebenen Weise.

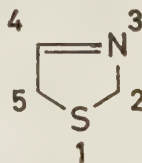
III. Synthese und Eigenschaften der Δ^3 -Thiazolone-(2)
und Δ^4 -Thiazolone-(2)

1. Die isomeren Dihydrothiazolone

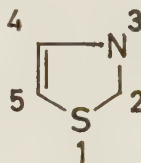
Von den drei möglichen Dihydrothiazolen oder Thiazolinen



Δ^2 -Thiazolin

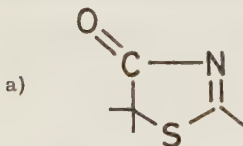


Δ^3 -Thiazolin

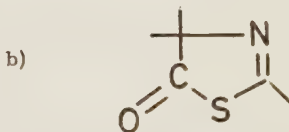


Δ^4 -Thiazolin

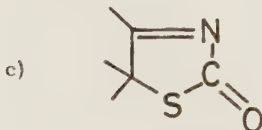
lassen sich fünf isomere Monoketone ableiten:



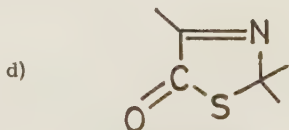
Δ^2 -Thiazolon-(4)
 4 (5 H) -Thiazolon



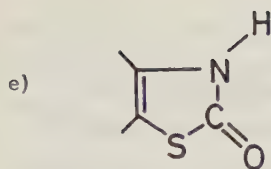
Δ^2 -Thiazolon-(5)
 5 (4 H) -Thiazolon



Δ^3 -Thiazolon-(2)
 2 (5 H) -Thiazolon



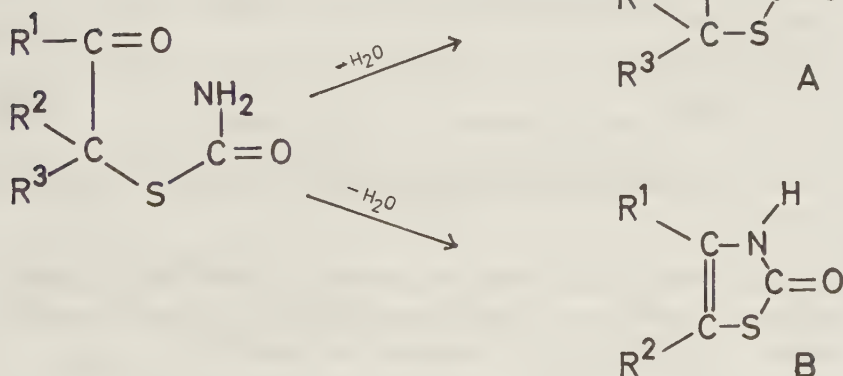
Δ^3 -Thiazolon-(5)
 5 (2 H) -Thiazolon



Δ^4 -Thiazolon-(2)
2 (3 H) -Thiazolon

Ähnlich wie bei der Sauerstoffreihe, den Oxazolonen, sind Stammsubstanzen und Vertreter der Typen a, b und e schon lange bekannt.

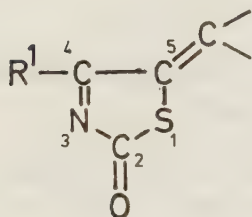
Zwei der Thiazolontypen, nämlich die Δ^3 -Thiazolone-(2) und Δ^4 -Thiazolone-(2), lassen sich formal als Dehydratisierungsprodukte von α -Ketoalkylthiol-carbamidsäureestern auffassen:



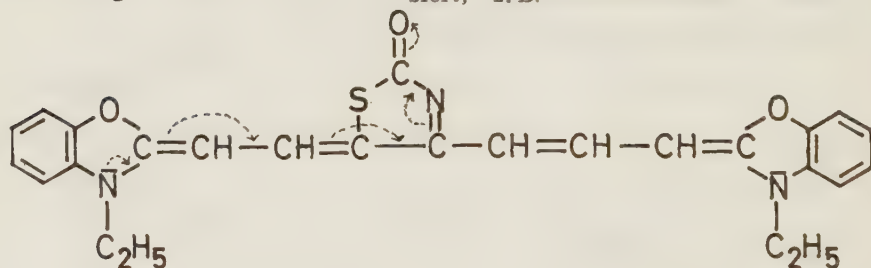
Bei der analogen Reaktion in der Sauerstoffreihe (an Stelle $S = O$) konnte gezeigt werden, daß der Verbindungstyp B immer dann entstand, wenn $R^3 = H$ war. Ein Versuch zur Synthese von Δ^3 -Thiazolonen-(2) schien deshalb nur dann erfolgversprechend, wenn man durch zwei Substituenten am C-5 des Thiazolonrings eine Isomerisierung verhinderte. Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der Δ^3 -Thiazolone-(2) kamen folglich zunächst tertiäre

α -Thiolcarbamoyl-ketone in Frage.

Eine zweite Möglichkeit zur Fixierung der C=N - Doppelbindung in der 3-4- Stellung besteht darin, eine zu ihr konjugierte exocyclische Doppelbindung am C-5 einzuführen:

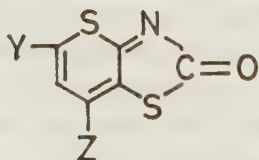


So leiten sich auch die wenigen in der Literatur bekannten Verbindungen mit Δ^3 -Thiazolon-(2)- Ringgerüst von dieser Form ab. Man hat hier jedoch stets stark mesomeriestabilisierte Systeme mit Farbstoffcharakter ¹⁾ synthetisiert, z. B.



Deren Eigenschaften lassen keine Rückschlüsse auf die der Δ^3 -Thiazolone-(2) selbst zu.

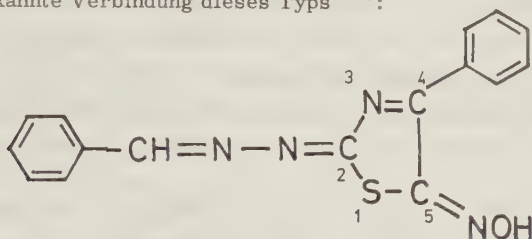
In anderen Fällen liegen Derivate von Thiazol-(2,4)-dionen vor. So erhielt man durch Behandeln von 4-Thiono-thiazolon-(2) mit β -Dicarbonylverbindungen $Y - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - Z$ Substanzen des Typs ²⁸⁾ :



(Y, Z = Alkyl, OH)

Auch diese Verbindungen sollten sich hinsichtlich der Additionsreaktionen, ebenso wie bei der Hydrolyse, grundlegend von den echten Δ^3 -Thiazolonen-(2) unterscheiden.

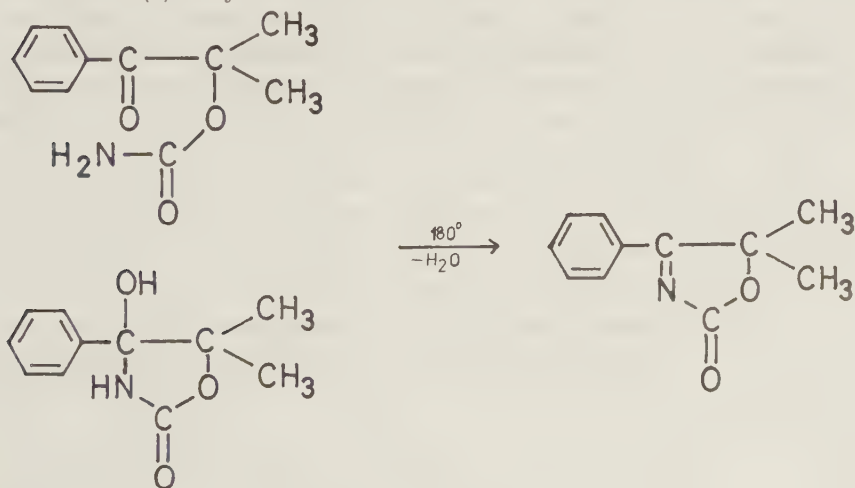
Eine ähnliche Situation findet man bei den Δ^3 -Thiazolonen-(5); die einzige, bisher bekannte Verbindung dieses Typs ²⁹⁾:



enthält eine exocyclische Doppelbindung in 2-Stellung und ist in Wirklichkeit als ein Derivat des Thiazol-(2.5)-dions anzusehen.

2. Die Dehydratisierung der tertiären α -Ketoalkyl-thiol-carbamidsäureester

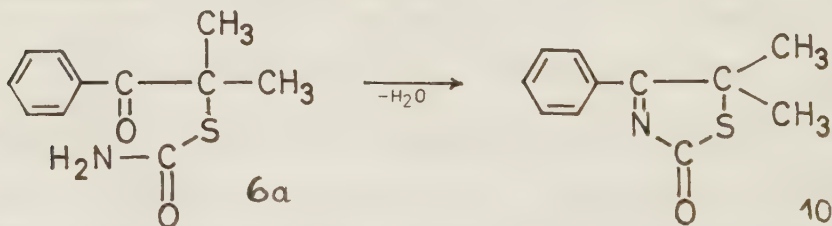
Während bei den tertiären α -Ketoalkyl-carbamidsäureestern das Gemisch des ringgeschlossenen und offenkettigen Isomeren glatt und in hoher Ausbeute zum Δ^3 -Oxazol-(2) dehydratisiert werden konnte:



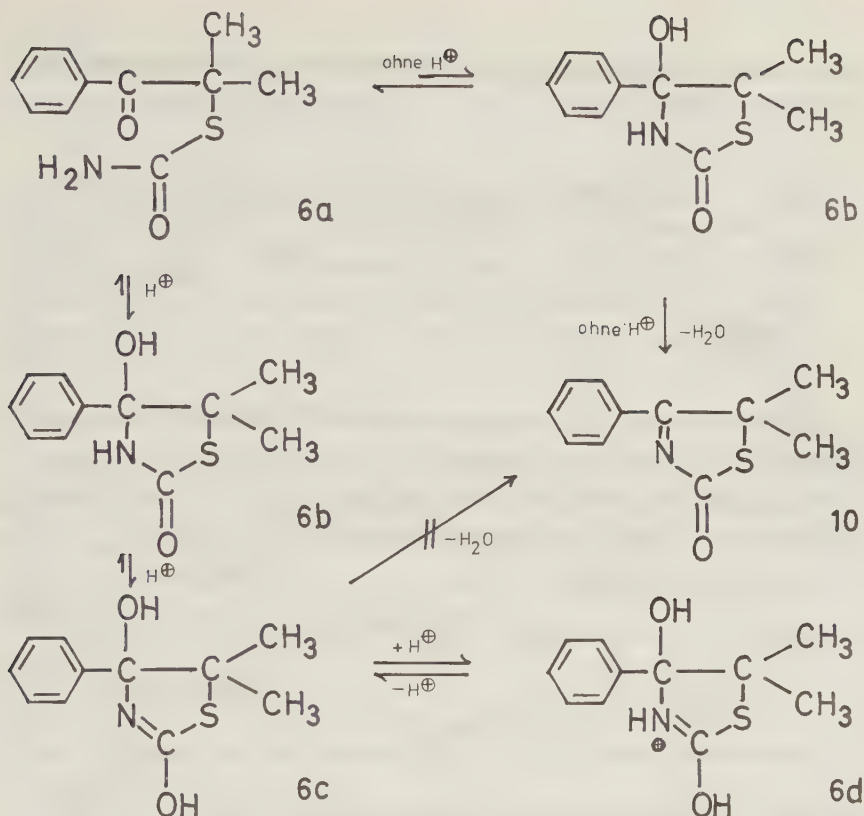
bereitete die analoge Darstellung der entsprechenden Δ^3 -Thiazolone-(2) erhebliche Schwierigkeiten.

Zwar konnte schon bei der Darstellung des Thiolcarbaminsäureesters 6a neben den zugehörigen Ringformen auch geringe Mengen von 5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -thiazolon-(2) 10 nachgewiesen werden, doch war eine Isolierung und Reindarstellung von 10 hierbei nicht möglich. Erhitzen von 6a, das noch Spuren von Säure enthielt, bei Normaldruck oder im Vakuum, auf 230° lieferte als Hauptprodukt nur die cyclische Form des Thiolcarbaminsäureesters 6b (bzw. 6c) und nur zu etwa 10 % das gewünschte 10.

Nach vielen vergeblichen Versuchen erwies sich als einzige brauchbare Synthesemöglichkeit die direkte Dehydratisierung von säurefreiem 6a bei 230° im Hochvakuum:



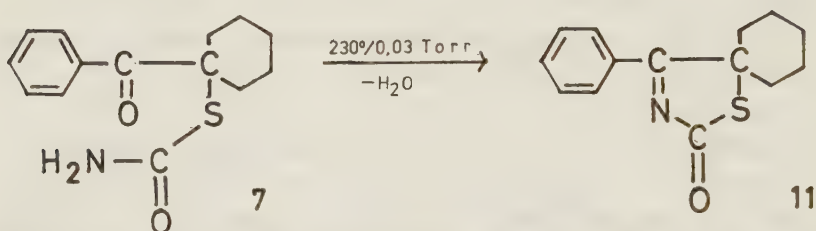
Eine Überführung der Ringformen von 6 analog den Verhältnissen in der Δ^3 -Oxazolone-(2) - Reihe war hingegen nicht möglich. Vermutlich stabilisiert sich die Ringform 6b bei höheren Temperaturen unter Säurekatalyse zur isomeren Lactimform 6c, aus der keine Wasserabspaltung mehr möglich ist.



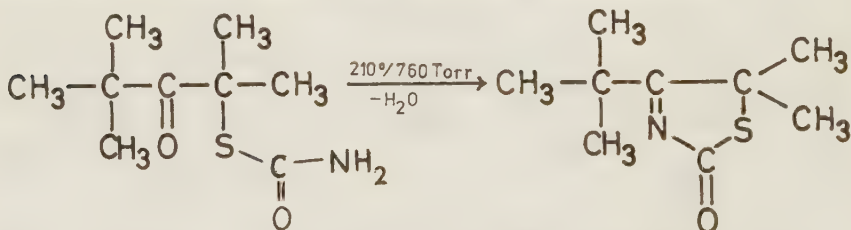
Diese Annahme wird durch die Untersuchungen von M. Chanon und J. Metzger an protonierten Thiazol-thionen-(2) gestützt, bei denen das Gleichgewicht sogar ganz auf der Seite der tautomeren Lactimform liegt ³⁰⁾ (vgl. Kap. II 2.3).

Für die thermische Cyclodehydratisierung kommt somit nur das unkatalysierte Gleichgewicht $6a \longrightarrow 6b$ in Frage. Deswegen war die Wasserabspaltung zu **10** nur dann möglich, wenn unter sorgfältigem Säureausschluß erhitzt wurde und eine Verschiebung des Gleichgewichts nach **6c** somit vermieden wurde. Durch die laufende Entfernung des gebildeten Wassers wurde hingegen ein Verschieben des Gleichgewichtes $6a \longrightarrow 10$ erreicht.

So gelang auch die Darstellung von 11 beim Erhitzen von säurefreiem 7a im Vakuum (0,03 Torr).

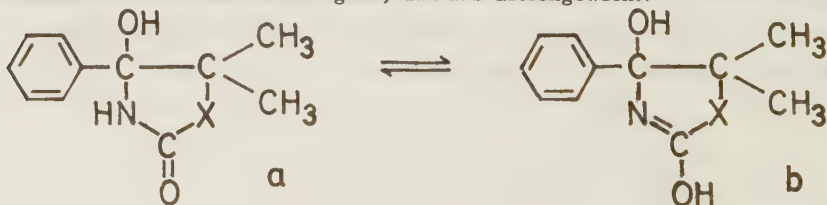


Am leichtesten konnte erwartungsgemäß das tert. Butylderivat 8 thermisch dehydratisiert werden. Eine säurekatalysierte Ausbildung der cyclischen Form b (und damit auch Bildung der Lactimstruktur c) war hier offenbar aus sterischen Gründen ungünstig und wurde auch nicht beobachtet:



Mit Hilfe des obigen Reaktionsschemas lassen sich auch die von der Schwefelreihe verschiedenen Ergebnisse bei der Darstellung der Δ^3 -Oxazolone-(2) deuten:

In den IR-Spektren der analogen Ringstrukturen findet man beim 2-Thiazolidonring die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei ca. 1680 cm^{-1} , beim 2-Oxazolidonring bei ca. 1750 cm^{-1} . Dies läßt auf eine wesentlich höhere Basizität des Sauerstoffatoms in der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung der Schwefelverbindung schließen. Daraus kann man folgern, daß das Gleichgewicht:



in der Sauerstoffreihe ($X = O$) sehr viel mehr auf der Seite a liegt und somit eine Dehydratisierung zuläßt.

3. Die physikalischen Eigenschaften der Δ^3 -Thiazolone-(2)

Die so dargestellten Δ^3 -Thiazolone-(2) sind farblose, gut kristallisierende, luftunempfindliche Verbindungen, die sich bei Raumtemperatur in Alkanen schlecht, in Benzol oder Methanol mäßig und in Chloroform sehr gut lösen.

3.1. ^1H -Kernresonanzspektren

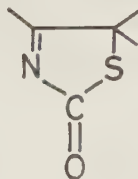
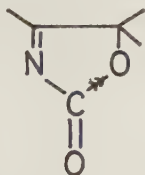
In Übereinstimmung mit ihrer Struktur findet man in den ^1H -Kernresonanzspektren nur noch die Signale der Reste R^1 , R^2 , R^3 . Wie in Abschnitt II. 2. 2 beim Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe beschrieben, sind bei den Verbindungen 10 und 11 die Signale der beiden o- ständigen H-Atome des Benzolrings nach tieferem Feld verschoben.

3.2. IR - Spektren

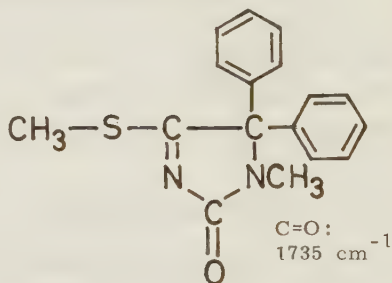
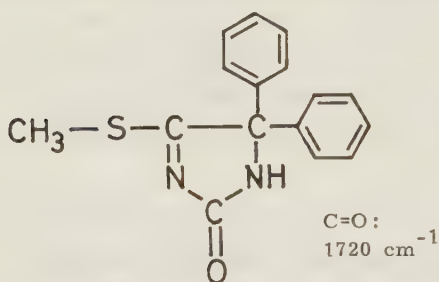
In den IR-Spektren erscheint eine intensive $C = O$ -Valenzschwingungsbande im Bereich $1690 - 1700 \text{ cm}^{-1}$:

10 : 1695 cm^{-1} ; 11 : 1688 cm^{-1} mit Schulter bei 1698 cm^{-1} ;
12 : 1700 cm^{-1} .

Vergleicht man die Bandenlage mit derjenigen der entsprechenden, von uns synthetisierten Δ^3 -Oxazolone-(2), so stellt man bei den Δ^3 -Thiazolonen-(2) eine Verschiebung um $65 - 80 \text{ cm}^{-1}$ nach tieferen Wellenzahlen fest. Dies ist hauptsächlich auf die Abnahme der elektronenziehenden Wirkung des benachbarten Schwefelatoms gegenüber dem Sauerstoffatom zurückzuführen.

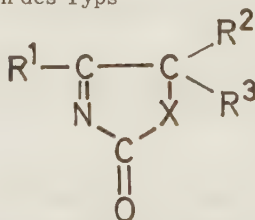


Überraschend findet man die $C=O$ -Valenzschwingung bei den einzigen in der Literatur bekannten Verbindungen mit dem analogen Δ^3 -Imidazolon-(2)-Ringerüst bei 1720 cm^{-1} und 1735 cm^{-1} ²⁾. Die Bande liegt somit zwischen derjenigen der Δ^3 -Oxazolone-(2) und Δ^3 -Thiazolone-(2).



Für ihre im Vergleich zur Schwefelverbindung höhere Lage mache ich zwei Gründe verantwortlich:

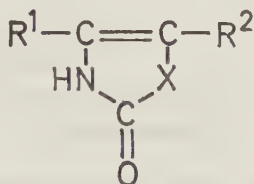
- 1.) die höhere Elektronegativität des Stickstoffs (3,07) im Vergleich zum Schwefel (2,44) und
- 2.) die Ringspannung im Δ^3 -Imidazolon-(2) - System. Dazu darf man annehmen, daß bei Cyclopentanen und ihren Heteroanalogen, in diesem Falle Verbindungen des Typs



im Falle: $X = O$ oder NH die endocyclischen σ -Bindungen einen höheren p-Charakter als im spannungsfreien Zustand annehmen. Dies bewirkt eine Erhöhung des s-Charakters (also mehr sp^2 -, weniger sp^3 -Charakter!) der exocyclischen $C=O$ -Bindung. Die Carbonylbindung bekommt dadurch eine höhere Kraftkonstante, wodurch eine Zunahme in der Absorptionsfrequenz beobachtet wird ³¹⁾.

Bei den Δ^3 -Thiazolonen-(2) mit $X = S$ verringern jedoch die verhältnismäßig langen C - S -Einfachbindungen die Ringspannung und bewirken daher die "niedrige" Lage der C = O -Valenzschwingung.

Ähnliche Verhältnisse findet man bei den C = O -Banden in dem isomeren System:



z. B. :

4,5-Diisopropyl- Δ^4 -oxazolone-(2) : C = O : 1750 cm^{-1} 32)
($X = O$; $R^1, R^2 = C_3H_7$)

4-Methyl- Δ^4 -thiazolone-(2) : C = O : 1645 cm^{-1} 33)
($X = S$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$)

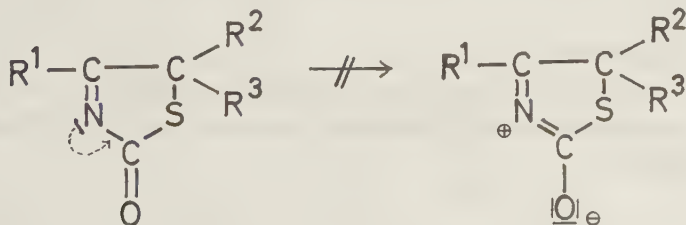
4,5-Diisopropyl- Δ^4 -imidazolone-(2) : C = O : 1684 cm^{-1} 32)
($X = NH$; $R^1, R^2 = C_3H_7$)

Bei den offenkettigen Analogen $R-X-CO-NH_2$ (bei denen die Ringspannungsgründe wegfallen) findet man hingegen die auf Grund der mesomeren Effekte erwartete Zunahme der Absorptionsfrequenz in der Reihe:

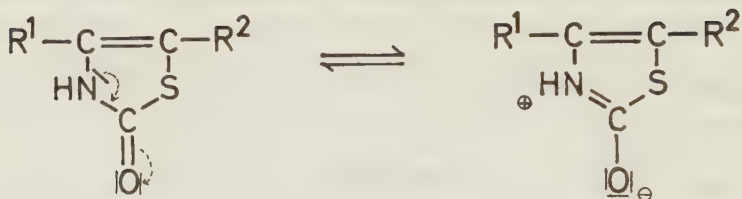


Für die im Vergleich zu den Δ^4 -Thiazolonen-(2) höhere Lage der C = O -Valenzschwingungsbande mache ich folgende Gründe verantwortlich:

1.) Das Fehlen der Säureamidmesomerie in den Δ^3 -Thiazolonen-(2)



Bei den Δ^4 -Thiazolonen-(2) ist sie dagegen möglich,

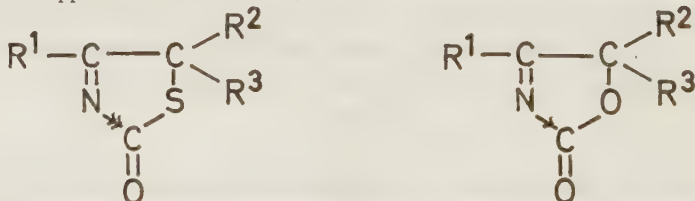


wobei, zusätzlich zu der am Stickstoff günstigen positiven Ladung, Konjugation der beiden Doppelbindungen eintritt.

- Die induktiv stärker elektronenziehende Wirkung des Iminostickstoffs in den Δ^3 -Thiazolonen-(2) führt ebenfalls zu einer höheren Wellenzahl der Carbonylschwingung.

Eine weitere intensitätsstarke Bande des IR-Spektrums im Bereich 1540 - 1560 cm^{-1} kommt der C=N - Valenzschwingung zu (bei 10: 1556 cm^{-1} ; 11: 1543 cm^{-1} ; 12: 1576 cm^{-1}).

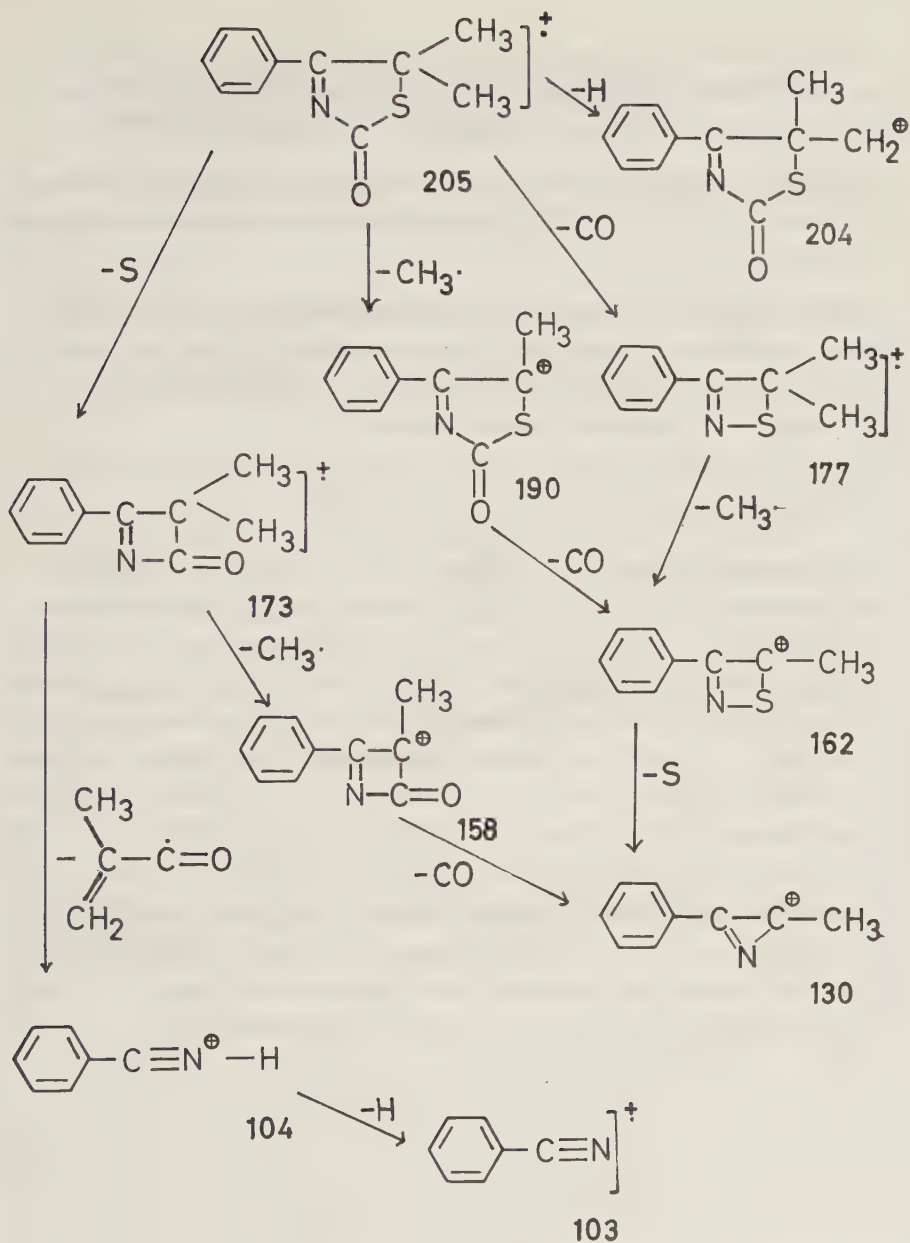
Sie liegt tiefer als bei den entsprechenden Δ^3 -Oxazolonen-(2), was der stärkeren, induktiv ziehenden Wirkung der benachbarten COS-Gruppe im Vergleich zur COO-Gruppe zuzuschreiben ist:



Die C=N - Valenzschwingungsbanden der Verbindungen 10 und 11 liegen wegen der Konjugation zur Phenylgruppe bei tieferen Wellenzahlen als die von Verbindung 12.

3.3. Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen zeigen mit geringen substituentenabhängigen Variationen eine charakteristische Fragmentierung des Δ^3 -Thiazolinon-(2) - Ringsystems.



Abspaltung von CO, CH₃ und S bzw. S, CH₃, CO oder CH₃, S, CO liefert über Vierringsysteme (Thiazetidin bzw. Azetinin) ein Azirinsystem. Ein zweiter Abbauweg führt zum C₆H₅-CN⁺ bzw. (CH₃)₃C-CN⁺.

Die Δ³-Thiazolone-(2) unterliegen demnach einem ähnlichen Abbau wie die Δ³-Oxazolone-(2), nur erfolgt bei diesen eine direkte Abspaltung von CO₂ zum Azirinsystem.

Die Massenspektren beweisen weiterhin eindeutig, daß die Produkte des thermischen Ringschlusses wirklich die angenommene Fünfringstruktur besitzen. Für mögliche Dimere oder Polymere konnten weder die dazugehörigen Molekularpeaks, noch Abbausignale gefunden werden.

3.4. UV - Spektren

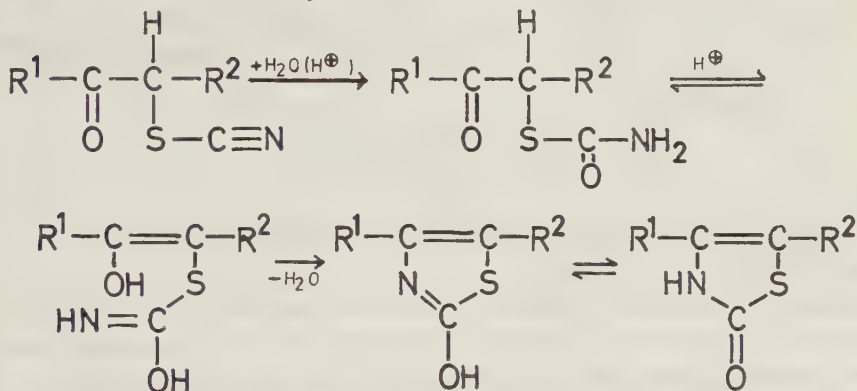
In den Elektronenspektren der Δ³-Thiazolone-(2) 10, 11 und 12 beobachtet man eine Bande bei λ_{max} = 280 mμ (in Äthanol) u. ε_{max}-Werten zwischen 1000 und 10 000:

Nr.	λ _{max} (in Äthanol)	ε _{max}	λ _{max} (in n-Heptan)
10	276	8100	267
11	276	10000	267
12	271	1440	270

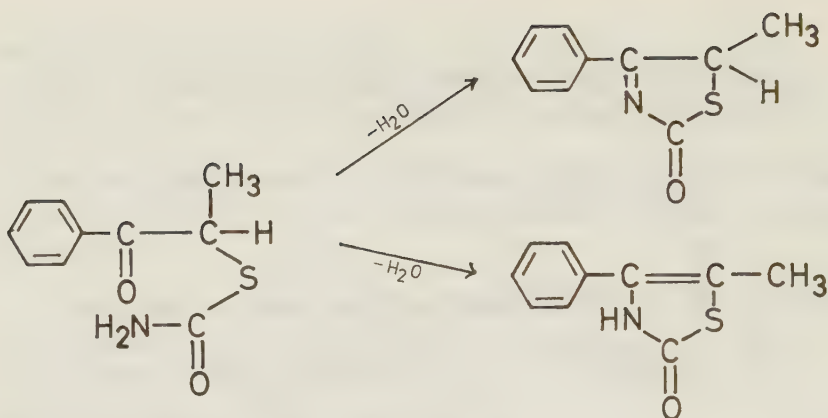
In unpolaren Lösungsmitteln (n-Heptan) erscheint die gleiche Bande bei tieferen Wellenlängen. Diese "Blauverschiebung" der Absorptionsbande beim Wechsel vom polaren zum unpolaren Solvens weist auf einen π → π* - Übergang des konjugierten Systems im Verlaufe der Lichtabsorption hin.

4. Die Dehydratisierung eines sekundären α -Ketoalkyl-thiolcarbamid-säureesters zum Δ^4 -Thiazolon-(2) 13

Während die säurekatalysierte Synthese von Δ^4 -Thiazolonen-(2) aus sekundären und primären α -Thiocyanoketonen



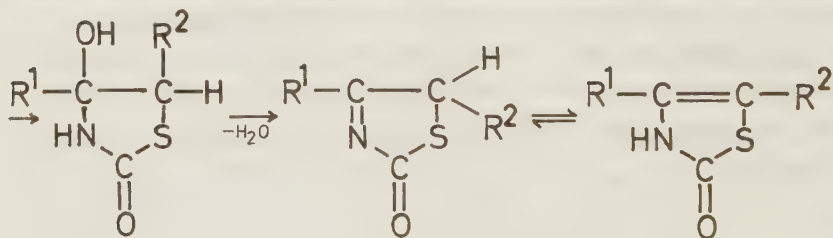
schon lange bekannt ist und Gegenstand langdauernder Kontroversen zwischen Hantzsch und Tscherniak war, wurden die als Zwischenprodukte auftretenden α -Ketoalkyl-thiolcarbamidsäureester meines Wissens noch nie isoliert, um sie einer thermischen Dehydratisierung zu unterwerfen. Um zu überprüfen, ob eine thermische Cyclodehydratisierung zu einem anderen Reaktionsprodukt als die säurekatalysierte führt, habe ich den sekundären Thiol-carbamidsäureester 9 bei 190° pyrolysiert. Es entstand jedoch in hoher Ausbeute wie bei der säurekatalysierten Reaktion das Δ^4 -Thiazolon-(2) und nicht das gewünschte Δ^3 -Thiazolon-(2):



Die Isomerieverhältnisse schließen sich folglich eng an die der Δ^3 -Oxazolone-(2) an.

Auch bei mehrmonatigem Stehen von 9 bei Raumtemperatur konnte die Bildung von 13 (im Gemisch mit 9) mit Hilfe des 1H -Kernresonanzspektrums nachgewiesen werden. Hinweise auf ein weiteres Produkt, wie die cyclische Form von 9, wurden nicht gefunden. Wahrscheinlich cyclisiert 9 über seine tautomere Enolform sofort zu 13.

Für diese direkte Dehydratisierung und gegen eine Wasserabspaltung aus dem cyclischen Isomeren und nachfolgende Tautomerisierung, gemäß dem Schema:

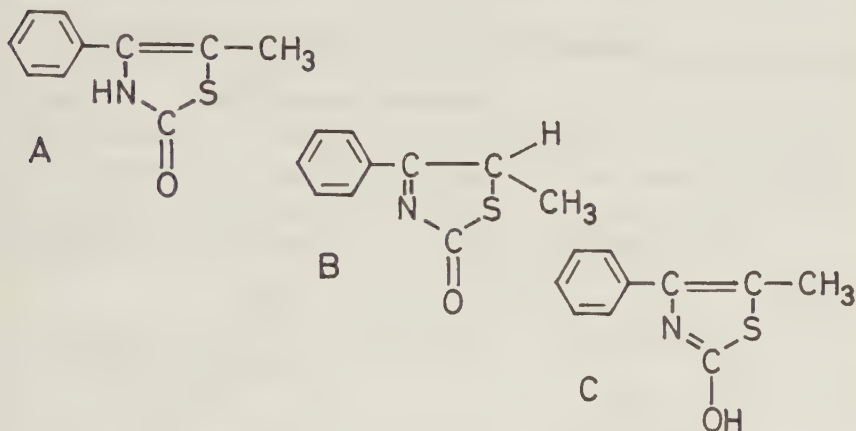


sprechen ferner folgende Befunde:

Bei der Darstellung der Δ^3 -Thiazolone-(2) erwies sich eine Wasserabspaltung (unter Eliminierung des NH-Protons) als äußerst schwierig. Die Abspaltung des H-Atoms am C-5 und der OH-Gruppe am C-4 hingegen sollte nach den Untersuchungen von Harjit³⁵⁾ an ähnlichen Ringsystemen extrem

schnell verlaufen.

Die Spektren von 13 beweisen eindeutig, daß diese Verbindung die Δ^4 -Thiazolon-(2) Struktur A besitzt und kein Δ^3 -Thiazolon-(2) B oder 2-Hydroxythiazol ³⁴ C darstellt:

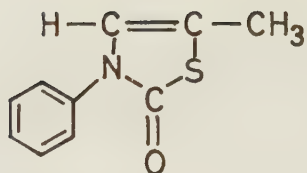


Im ^1H -Kernresonanzspektrum findet man neben dem scharfen Signal der Phenylprotonen nur ein Singulett für die Methylgruppe; damit ist die Form B ausgeschlossen. Ein weiteres Signal (NH bzw. OH-Proton) tritt im stark negativen Bereich auf.

Eine Unterscheidung zwischen A und C gestattet das IR-Spektrum. Neben einer Absorption im Bereich $3150 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ mit einer relativ intensiven Bande bei 3130 cm^{-1} , die der NH-Valenzschwingung zukommt, beobachtet man eine intensitätsstarke C=O-Valenzschwingungsbande bei 1653 cm^{-1} ³⁶). Der Verbindung 13 muß somit die Struktur A zukommen.

Das Massenspektrum des Δ^4 -Thiazolons-(2) 13 zeigt fast keine Unterschiede zu denen der Δ^3 -Thiazolone-(2). Auch hier entsteht über Vierringsysteme $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{NH}^+$.

Eine analoge Fragmentierung hat Ottmann ³⁷) beim Abbau von 5-Methyl-3-phenyl- Δ^4 -thiazolon-(2) beschrieben:

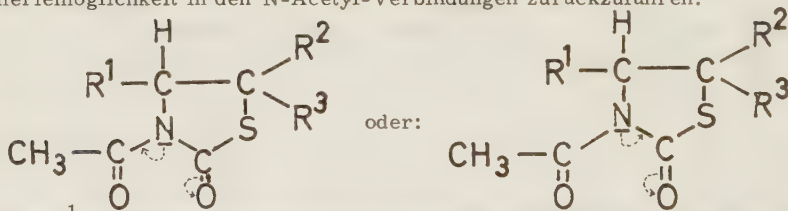


Neben $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}^+\equiv\text{CH}$ erhielt er auch $\left[\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} - \text{S} \end{array} \right]^+$.

cm^{-1} und hat eine ähnliche Lage wie bei den Δ^4 -Thiazolonen-(2) und den in Kap. 2.2 beschriebenen Additionsprodukten mit 2-Thiazolidonstruktur.

Im ^1H -Kernresonanzspektrum tritt ein Singulett für das H-Atom am C-4 und ein breites Signal für das NH-Proton im Bereich 3,0 - 3,5 τ auf.

Durch mehrstündiges Erhitzen in Acetanhydrid wurden die 2-Thiazolidone 14 und 15 in die entsprechenden N-Acetylverbindungen 17 und 18 übergeführt. In deren IR-Spektren tritt im Carbonylvalenzschwingungsbereich eine intensive Doppelbande auf. Die bei der höheren Wellenzahl 1703 cm^{-1} liegende Bande ordne ich der Carbonylgruppe des Acetylrestes, die tiefere (bei 1680 cm^{-1}) der Ringcarbonylfunktion zu. Das Ansteigen der letzteren gegenüber der C=O-Bande bei den Ausgangsthiazolidonen ist auf die verminderte Mesomeriemöglichkeit in den N-Acetyl-Verbindungen zurückzuführen:



In den ^1H -NMR-Spektren verschwinden die Signale für die NH-Protonen, und es tritt bei $\tau = 7,5$ das charakteristische Singulett der Acetatgruppe auf.

2. Additionen an die C=N-Bindung der Δ^3 -Thiazolone-(2) und Δ^3 -Oxazolone-(2) analog zur Michaeladdition

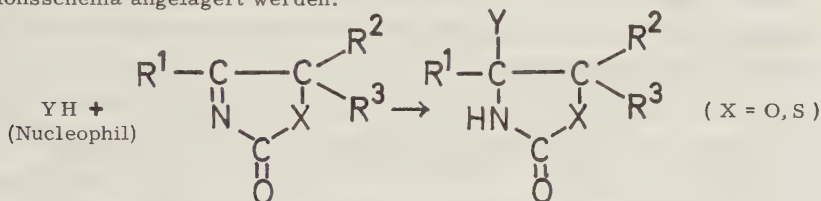
2.1. Darstellung der Additionsverbindungen

Die glatte Reduktion der Δ^3 -Thiazolone-(2) und der Δ^3 -Oxazolone-(2) zu den entsprechenden Dihydroverbindungen (s. Abschnitt 1) ließ vermuten, daß sich auch andere Nucleophile an die C=N-Bindung in einer der Michael-Addition analogen Reaktion anlagern. Erste chemische Hinweise auf diese Reaktionsbereitschaft lieferte ein Versuch, das Gemisch aus 6 und 10 säulenchromatographisch an Kieselgel zu trennen, wobei als Lösungsmittel

Chloroform/Methanol (9 : 1) verwendet wurde. Dabei konnte im Eluat 5.5-Dimethyl-4-phenyl-4-methoxy-thiazolidon-(2) 20 isoliert werden.

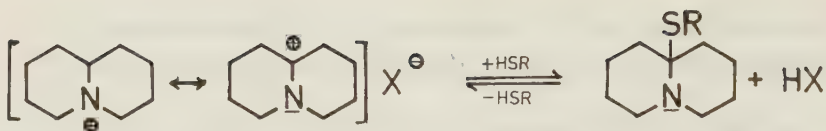
Für die gezielten Untersuchungen der Additionsreaktionen wurden als Modellsubstanzen in der Schwefelreihe das 5.5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -thiazolon-(2) 10 und in der Sauerstoffreihe das 5.5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -oxazolon-(2) 19 verwendet. Bei diesen Verbindungen können wegen der gleichen Substituenten am C-5 nach der Addition eines Nucleophils keine störenden Diastereomergemische auftreten.

Es hat sich gezeigt, daß alle untersuchten Nucleophile nach dem gleichen Reaktionsschema angelagert werden:



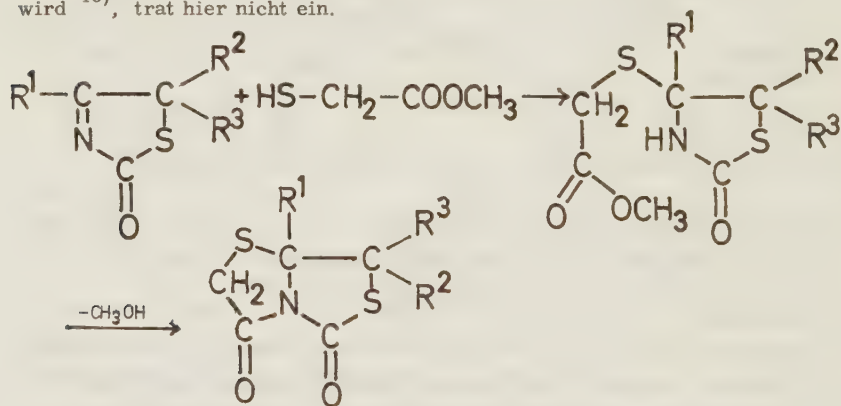
Im einzelnen wurde die Addition folgender Verbindungen untersucht:

- a) Äthanol: Beim Erhitzen von Verbindung 10 bzw. 19 in absolutem Äthanol unter Piperidinkatalyse entstanden die Addukte 21 und 28.
- b) Thiophenol: Die bei der Umsetzung von 10 bzw. 19 mit Thiophenol in absolutem Äther bereits ohne Katalysator entstandenen Additionsprodukte 22 und 29 werden in einer Retro-Michael-Reaktion außerordentlich leicht wieder zum Ausgangsmercaptan und Δ^3 -Thiazolon-(2) bzw. Δ^3 -Oxazolon-(2) rückgespalten. So konnte die stabilere Verbindung 22 noch glatt hergestellt werden; 29 wurde dagegen niemals ganz analysenrein erhalten. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit der allgemeinen Instabilität der Mercaptananlagerungsprodukte an C=N-Bindungen. So beobachtete Leonard ³⁸⁾ bei der Anlagerung von Mercaptanen an Δ^1 (10)-Dehydrochinolin eine Umkehrung der Additionsreaktion beim Lösen des Adduktes in Chloroform.



Eine zur Addition konkurrierende Reduktion der Δ^3 -Oxazolone-(2) bzw. Δ^3 -Thiazolone-(2) zu den entsprechenden Dihydroverbindungen, wie bei der Umsetzung von Schiffchen Basen mit Mercaptanen ³⁹⁾ gelegentlich auftritt, wurde in dieser Reihe nicht gefunden.

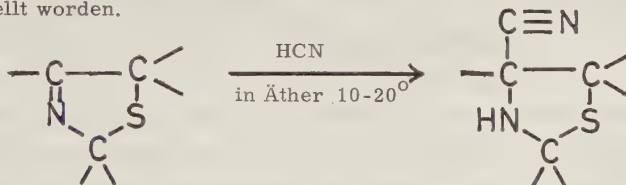
- c) Thioglykolsäuremethylester: Die Umsetzung der Verbindungen 10 und 19 mit Thioglykolsäuremethylester unter Piperidinkatalyse lieferte glatt die Additionsprodukte 23 und 30. Eine nachfolgende Cyclisierung wie sie bei der Addition von Thioglykolsäure an Schiffische Basen beobachtet wird ⁴⁰⁾, trat hier nicht ein.



- d) Malonsäurediäthylester: Die Umsetzung einer ätherischen Lösung von Verbindung 10 bzw. 19 mit Malonsäurediäthylester unter Piperidinkatalyse lieferte die Verbindungen 24 und 31.
- e) Cyanessigsäureäthylester: Die analoge Reaktion mit Cyanessigsäureäthylester ergab die Verbindungen 25 und 32, bei denen eine Tautomerisierung beobachtet wurde (s. Kap. 2.3).
- f) Nitromethan: Bei der Umsetzung von Verbindung 10 und 19 mit Nitro-

methan in absolutem Äther unter Zugabe von Piperidin entstand 26 und 33.

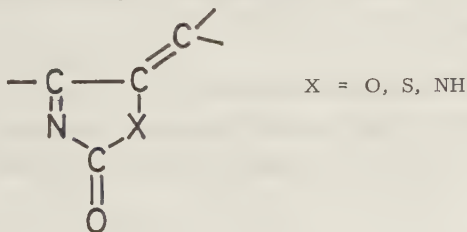
- g) Blausäure: Einleiten eines trockenen Cyanwasserstoffstroms in eine ätherische Lösung von Verbindung 10 bzw. 19 unter Piperidinkatalyse führte zu den Cyanoverbindungen 27 und 34. In einer ähnlichen Reaktion waren von Asinger ⁴¹⁾ aus Δ^3 -Thiazolinen Thiazolidin-4-nitrile hergestellt worden.



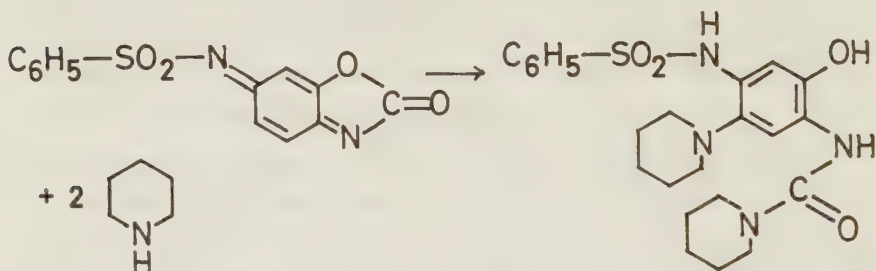
Eine Reaktion von Verbindung 19 (in Äther) mit Acetylen oder Acetessigester trat jedoch auch nach mehreren Tagen nicht ein. Während das Ausbleiben der Addition von Acetylen unter den Reaktionsbedingungen auf Grund des geringen K_a -Wertes (10^{-25}) ⁴²⁾ zu erklären ist, sollte man beim Acetessigester (thermodynamische Aciditätskonstante $K_a = 2,1 \cdot 10^{-11}$; kinetische Acidität: $k_1 = 8,3 \cdot 10^{-5}$) ⁴²⁾ eine Addition erwarten, zumal Malonsäurediäthylester ($K_a = 5 \cdot 10^{-4}$, $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-5}$) ⁴²⁾ glatt reagiert. Das Ausbleiben der Reaktion kann hier der durch Mesomerie verminderten Nucleophilie des C-Atoms zugeschrieben werden.

Das zur Reaktionsbeschleunigung verwendete Piperidin mußte in sehr unterschiedlichem Mengenverhältnis zugegeben werden, um eine möglichst hohe Ausbeute zu erreichen.

Die von mir dargestellten Δ^3 -Thiazolone-(2) und Δ^3 -Oxazolone-(2) unterscheiden sich durch die beschriebenen Anlagerungsreaktionen eindeutig von den bereits erwähnten Verbindungen des Typs:



bei denen die Stabilisierung der Δ^3 -Doppelbindung durch eine weitere exocyclische Doppelbindung erfolgt. Denn bei der Umsetzung einer solchen Verbindung⁴³⁾ mit Piperidin oder Methanol tritt 1,4-Addition an das p-chinoide System und Öffnung des heterocyclischen Ringes ein (Angriff am C-2):



Um die Anwendungsbreite der Additionsreaktion zu untersuchen, wurden in der Sauerstoffreihe auch einzelne Versuche mit anders substituierten Δ^3 -Oxazolonen-(2) durchgeführt, wobei sich zeigte, daß nur das 4,5,5-Triphenyl- Δ^3 -oxazolon-(2) und das 4-tert. Butyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -oxazolon-(2) keine Reaktionen eingingen. Das ist auf die besonders starke sterische Hinderung bei diesen Verbindungen zurückzuführen. Aus demselben Grund wurde auch nie ein Übergang der entsprechenden Carbamidsäureester in die isomere Ringform beobachtet.

2.2. Eigenschaften der Additionsprodukte

Die Verbindungen 20 - 34 stellen farblose, gut kristallisierende Substanzen dar. Die Addukte der Δ^3 -Thiazolone-(2) (20 - 27) haben in einigen Fällen einen ziemlich weiten Schmelzbereich, was auf eine Umkehrung der Michael-addition bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist. Die entsprechenden Derivate der Δ^3 -Oxazolone-(2) sind thermisch stabiler und besitzen scharfe Schmelzpunkte.

Die dargestellten Additionsverbindungen sind in unpolaren und mäßig polaren Solventien schwerer löslich als die Ausgangsverbindungen 10 und 19. So fielen in der Sauerstoffreihe die Addukte meist bei der Reaktion schon aus.

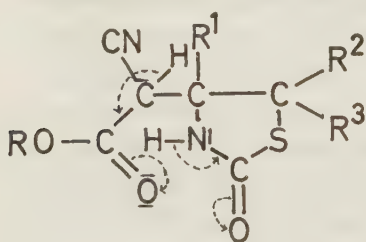
In den IR-Spektren zeigen die Additionsprodukte neben den charakteristischen Absorptionsfrequenzen des Nucleophils die typischen Banden des 2-Thiazolidon- bzw. 2-Oxazolidonringgerüsts. Die intensitätsstarke Ring-Carbonylbande erscheint in den Verbindungen der Schwefelreihe 20 - 27 bei $1668-1673\text{ cm}^{-1}$, in den Verbindungen der Sauerstoffreihe 28 - 34 bei $1750-1760\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Kap. III 3.2 im Teil A). Die geringen Verschiebungen innerhalb jeder Reihe sind wohl auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Eine $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbande wird nicht mehr beobachtet. Das Verschwinden dieser intensitätsstarken Bande kann zur Kontrolle des Reaktionsfortgangs herangezogen werden. Im Bereich $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ treten meist zwei NH -Valenzschwingungsbanden auf, wobei die tiefere Bande einer über Wasserstoffbrücken gebundenen NH -Gruppe zukommt. Wie zu erwarten, liegt diese Schwingung in der Schwefelreihe durchwegs tiefer, da infolge der größeren Basizität des Carbonyl-Sauerstoffs bei den 2-Thiazolidonen stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können.

In den ^1H -Kernresonanzspektren der Additionsprodukte erscheinen die beiden Methylgruppen, wie im Teil A, Kap. II 2.3 beschrieben, bei verschiedenen Feldstärken. Bei einigen Verbindungen wurde bei den Signalen des neuen Substituenten am C-4 selbst in β -Stellung zum Ringgerüst eine unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden CH_2 -Wasserstoffatome beobachtet; es konnte jedoch keine Gesetzmäßigkeit festgestellt werden.

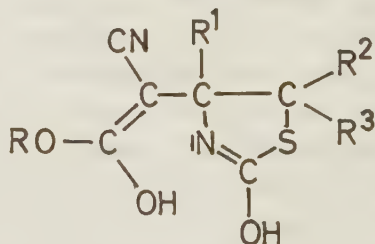
Die Massenspektren der Additionsverbindungen zeigen immer einen Abbau zum Ausgangs- Δ^3 -Thiazolon-(2) bzw. Δ^3 -Oxazolon-(2). Als Konkurrenzabbauweg wird eine Abspaltung von Aceton bzw. Thioaceton gefunden. Dieser Abbau wird in der Sauerstoffreihe in einigen Fällen zur Hauptfragmentierung. Bei den RSH-Addukten beobachtet man nicht das Molekülion, in einigen Fällen jedoch den um ein H-Atom vermehrten Peak des Ausgangs- Δ^3 -Oxazolons-(2) bzw. Δ^3 -Thiazolons-(2).

2.3. Die Tautomerie der Cyanessigsäureäthylesteraddukte

Während man bei allen übrigen Additionsprodukten auf Grund der Spektren das Vorliegen der Lactam-Struktur A annehmen muß, existiert bei dem Cyanessigsäureäthylesteraddukt 25 (in geringerem Maße beim Sauerstoff-analogen 32) ein Gleichgewicht zwischen der Form A und der dazu tautomeren Lactimform B, wobei die Tautomerisierung durch die Ausbildung eines Fünfring-übergangszustandes begünstigt wird.



A



B

Man beobachtet nämlich im IR-Spektrum von 25 und 32 im Bereich 3000 - 3500 cm^{-1} eine nicht aufgelöste Bande mit einem scharfen Maximum bei 3400 cm^{-1} , das ich der OH-Valenzschwingung der Form B zuschreibe. Das Auftreten von mehreren Schultern an der Carbonylschwingungsbande weist auf eine mögliche C=N-Valenzschwingung der Lactimform hin.

Einen eindeutigen Hinweis auf die geschilderte Tautomerie gibt das ^1H -Kernresonanzspektrum des analysenreinen 25, das eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit zeigte. Während in Deuteriochloroform zwei Verbindungen etwa im gleichen Verhältnis vorliegen (wobei die Zuordnung wegen der Komplexität der Signale erhebliche Schwierigkeiten bereitet), verschiebt sich das Gleichgewicht in Methanol zugunsten der Form A (ca. 70 %).

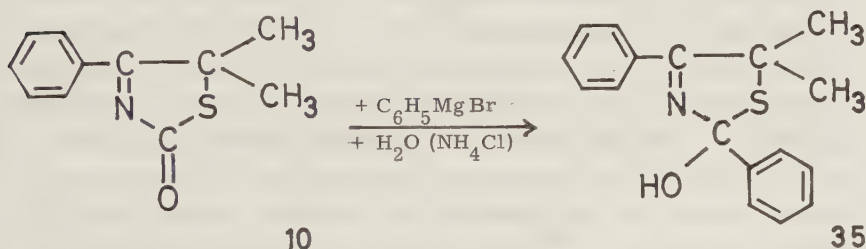
In der Verbindung 32 war auch in Chloroform das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der Lactamform (vgl. Kap. II 2.3 und III 2 im Teil A).

3. Die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid

Die Umsetzung der Δ^3 -Thiazolone-(2) und der Δ^3 -Oxazolone-(2) mit Grignardreagenzien verläuft nicht nach dem auf S. 45 gegebenen Schema der Addition von Nucleophilen. Es tritt als erster Reaktionsschritt eine Addition an die C=O-Doppelbindung ein; bezüglich der Weiterreaktion des primären Adduktes verhält sich die Schwefel- und die Sauerstoffreihe jedoch unterschiedlich.

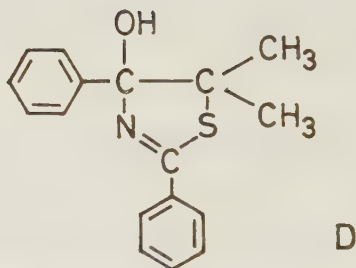
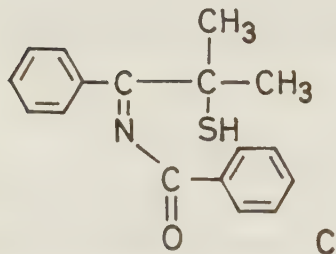
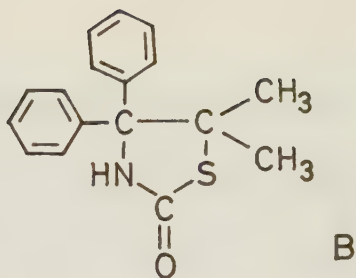
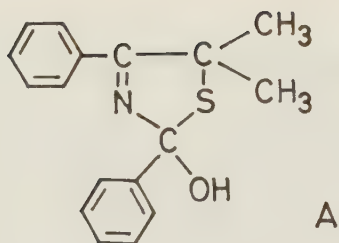
3.1. Reaktion des Δ^3 -Thiazolons-(2) 10 mit C_6H_5MgBr

Bei der Umsetzung von 10 mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther addierte sich das Grignardreagenz an die Carbonylgruppe unter Bildung von 5.5-Dimethyl-2.4-diphenyl-2-hydroxy- Δ^3 -thiazolin-(2) 35.

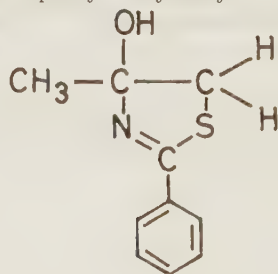


Wahrscheinlich wird durch die Komplexbildung mit dem Magnesium des Grignardmoleküls die Carbonylgruppe so stark aktiviert, daß der nucleophile Angriff am C-2 und nicht, wie in Abschnitt 2 beschrieben, am C-4 erfolgt. Außerdem dürften in Analogie zur Reaktion Schiffscher Basen ⁴⁴⁾ auch sterische Gründe eine entscheidende Rolle spielen.

Dem Reaktionsprodukt 35 kommt die bislang noch nicht beschriebene 2-Hydroxy- Δ^3 -thiazolin-Struktur A zu.



Die noch denkbaren Strukturen B, C und D können auf Grund des IR- und ^1H -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. So beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum von 35 zwei Methylsingulets bei 8,14 und 8,62 τ . Dies ist nur für die Strukturen A und D zu erwarten. Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Strukturmöglichkeiten gestattet das IR-Spektrum. Die intensive Bande bei 1646 cm^{-1} schreibe ich der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung der Struktur A zu. Diese Lage ist für ein in 2-Stellung aromatisch substituiertes Δ^3 -Thiazolin zu erwarten. So liegt die $\text{C}=\text{N}$ -Absorption von 5-Methyl-4-äthyl-2-phenyl- Δ^3 -thiazolin bei 1663 cm^{-1} ⁴⁵⁾. Für die isomere Δ^2 -Thiazolin-Struktur D hingegen wäre auf Grund der Untersuchungen von Otting und Drawert ⁴⁶⁾ eine bedeutend tiefere Lage der $\text{C}=\text{N}$ -Bande zu erwarten. So findet man bei 4-Methyl-2-phenyl-4-hydroxy- Δ^2 -thiazolin die $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1606 cm^{-1} ⁴⁷⁾

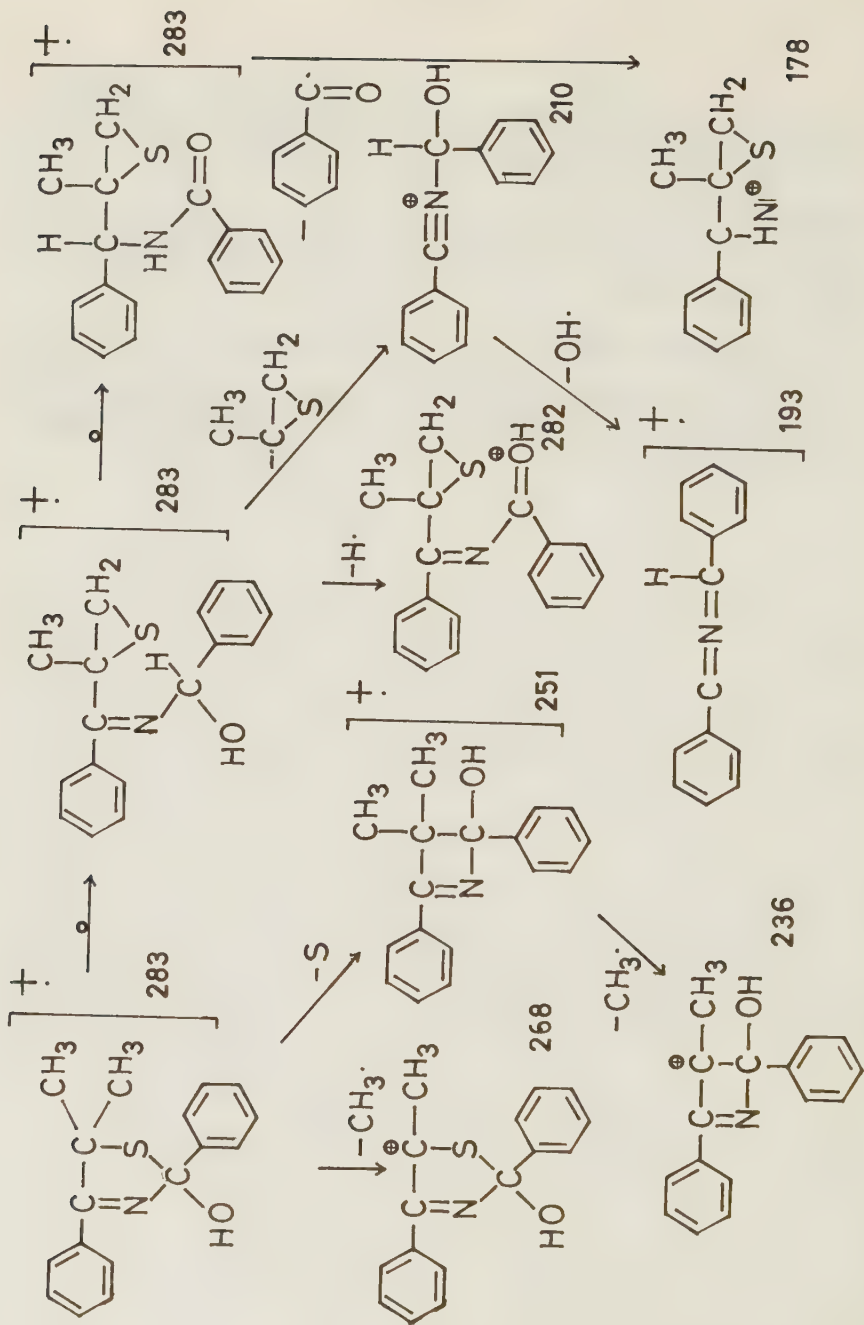


$\text{C}=\text{N} : 1606\text{ cm}^{-1}$

Eine Schwierigkeit bildet jedoch die Zuordnung der weiteren, bei 1520 cm^{-1} auftretenden Bande im IR - Spektrum von 35 (wie auch von 36).

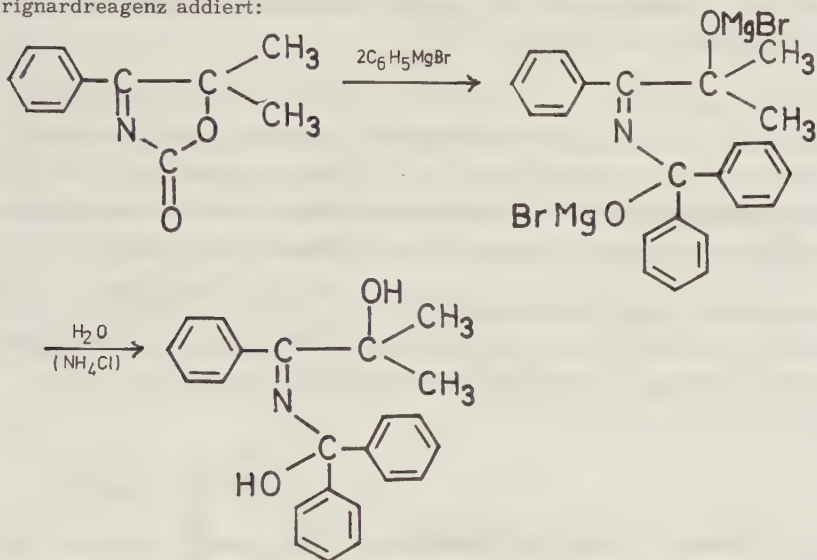
Das Massenspektrum läßt sich im Einklang mit der der Struktur A deuten, insbesondere enthält es kein $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C}_6\text{H}_5$ - Bruchstück wie es für B unbedingt zu erwarten wäre.

Als Beweis für die angenommene Ringstruktur gilt weiterhin, daß im Massenspektrum von 35 zuerst H-Abspaltung und erst später Abspaltung von Thioacetone erfolgt. (Im Gegensatz zur Fragmentierung der offenkettigen, analogen Sauerstoffverbindung 36).



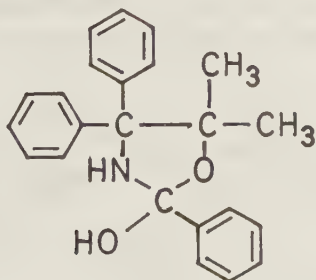
3.2. Reaktion des Δ^3 -Oxazolons-(2) 19 mit C_6H_5MgBr

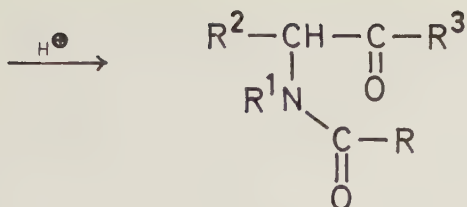
Bei der analogen Umsetzung in der Sauerstoffreihe wurden zwei Moleküle Grignardreagenz addiert:



Diese weitergehende Aufspaltung des Ringsystems in der Sauerstoffreihe tritt wohl wegen des polareren Charakters der C-O- Bindung gegenüber der C-S- Bindung ein.

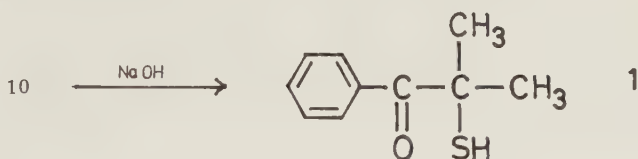
Die formal mögliche Reaktion zu:





4. Die Alkalispaltung der Δ^3 -Thiazolone-(2)

Behandelt man 10 mit methanolischer Natronlauge bei Raumtemperatur, so tritt Ringöffnung unter Abspaltung der Carbamidsäuregruppe ein. Man erhält das Ausgangsmercaptoketon



Das intermediäre Entstehen des Thiolcarbamidsäureesters 6 konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.

DISKUSSION DER SPEKTREN

Die Infrarotspektren der festen Proben wurden als Kaliumbromidpresslinge, die der Öle als 100 % - Film mit einem Leitz - Doppelstrahlgerät (NaCl-Prisma) aufgenommen.

Die ^1H -Kernresonanzspektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät der Fa. Yeol, Tokyo, gemessen. Die Angabe der Signale erfolgt in τ -Werten, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS; $\tau = 10,0$) als inneren Standard. Für die Ausführung der Messungen bin ich Frau Brotanek, Frl. Schmidt und Herrn Dipl. Chem. Seubert zu Dank verpflichtet.

Herrn Günther verdanke ich die Massenspektren; als Aufnahmegerät diente ein Massenspektrometer der Fa. Varian Mat, Typ CH-4B mit EFO-4B Quelle, Direkteinlaß 70 eV. Die Angabe der m/e-Werte beziehen sich auf den Basispeak = 100. Herrn Dr. Haag bin ich besonderen Dank schuldig für die Mithilfe bei der Deutung der Massenspektren.

1.) Die Spektren der α -Mercaptoketone und deren Derivate

In den IR-Spektren der α -Mercaptoketone findet man als charakteristische Banden die z. T. schwache SH-Valenzschwingung und die intensitätsstarke, durch die Ausbildung von Brückenbindungen verbreiterte C=O - Valenzschwingung der Ketogruppe.

2-Mercapto-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) 1 9)

2-Thioacetyl-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) 1a 11)

1-Mercapto-1-benzoyl-cyclohexan 2

IR - Spektrum: (Film)

2575 cm^{-1}

SH - Valenzschwingung

1672 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung

¹H-Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

τ = 7,5 - 8,8

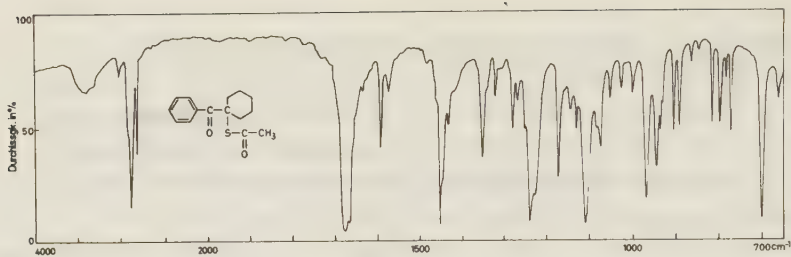
Komplexe Signalgruppe der Wasserstoffatome am Cyclohexanrest und des SH-Protons (11H)

τ = 1,85 - 2,8

Multiplett der aromatischen Wasserstoffatome (5H)

1-Thioacetyl-1-benzoyl-cyclohexan 2a

IR - Spektrum: (fest in KBr)



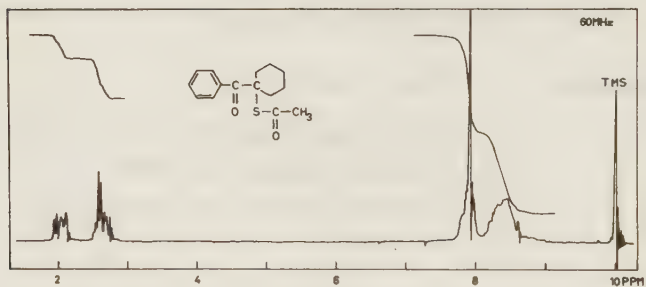
1683 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung der Ketogruppe

1670 cm^{-1} (Schulter)

C=O - Valenzschwingung der Thioestergruppe

^1H -Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 7,93$

Singulett der Methylgruppe (3H)

$\tau = 7,7 - 8,62$

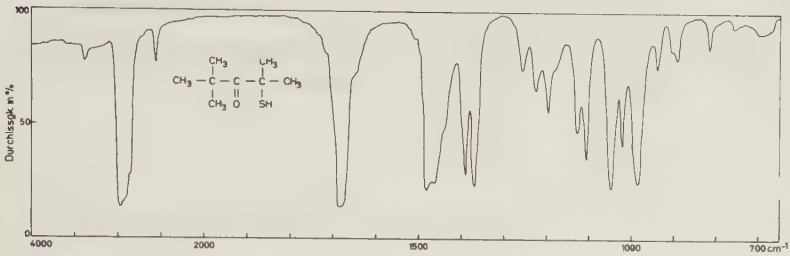
Nicht aufgelöste Signalgruppe der Cyclohexanprotonen (10H)

$\tau = 1,92 - 2,79$

Signal der 5 aromatischen H-Atome

2-Mercapto-2,4,4-trimethyl-pentanon-(3) 3

IR - Spektrum: (Film)



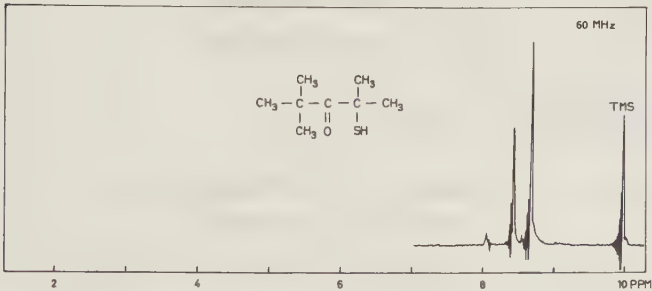
2580 cm⁻¹

SH - Valenzschwingung

1680 cm⁻¹

C=O - Valenzschwingung

¹H-Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)



τ = 8,7

Singulett der tert. Butylgruppe (9H)

τ = 8,43

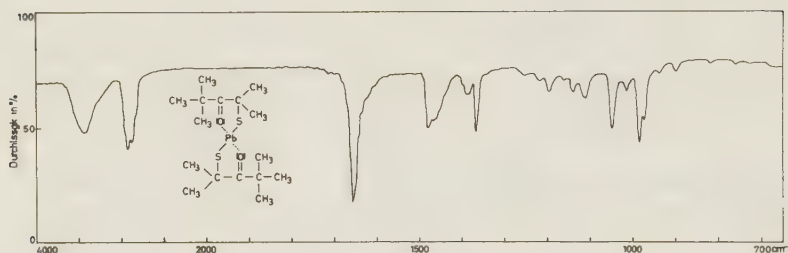
Singulett der Methylgruppen (6H)

τ = 7,95

Singulett des SH-Protons

Bleimercaptid: 3 b

IR - Spektrum: (fest in KBr)



1660 cm⁻¹

C=O - Valenzschwingung

2-Mercapto-2-methyl-butanon-(3) 4 ¹⁰⁾

IR - Spektrum: (Film)

2575 cm⁻¹

SH - Valenzschwingung

1704 cm⁻¹

C=O - Valenzschwingung

¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)

τ = 8,53

Singulett der Methylgruppen (6H)

τ = 8,02

Singulett des SH-Protons

τ = 7,70

Singulett der Acetylgruppe (3H)

α-Mercaptopropiophenon 5 ¹¹⁾

IR - Spektrum: (Film)

2580 cm⁻¹

SH - Valenzschwingung

1673 cm⁻¹

(mit Schulter bei 1685 cm⁻¹) :

C=O - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 8,41$

Dublett der Methylgruppe (3H) mit $J = 7 \text{ Hz}$

$\tau = 7,97$

Dublett des SH-Protons mit $J = 10 \text{ Hz}$

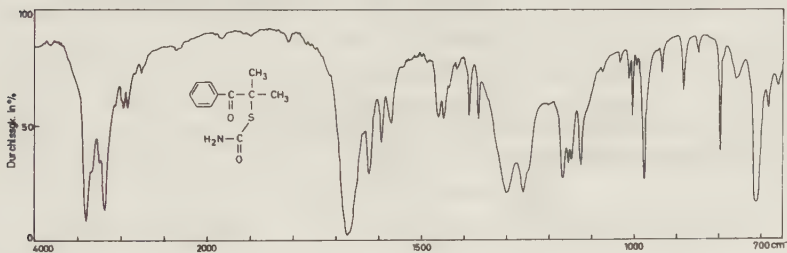
Das Multiplett um $\tau = 5,55$ ist dem zur Carbonylgruppe α -ständigen H-Atom zuzuschreiben. Die Aufspaltung kommt durch die Kopplung mit den CH_3 - und SH-Protonen zustande.

2.) Die Spektren der Thiolcarbamidsäureester

2-Thiocarbamoyl-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) 6a

(reine offene Form)

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3425)

NH - Valenzschwingungen

3350) cm^{-1}

3275)

3215)

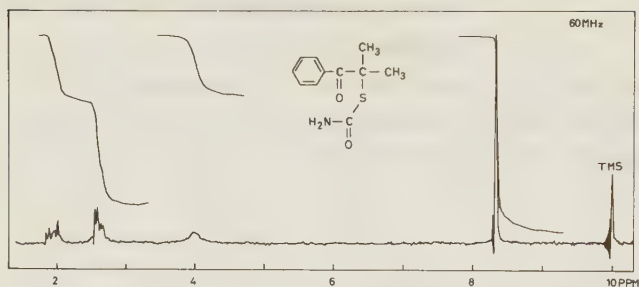
1673 cm^{-1}

mit Schulter bei 1655 cm^{-1} . Nicht aufgelöste, breite Bande der C=O -Valenzschwingungen der Keto- und Urethangruppe.

1623 cm^{-1}

NH - Deformationsschwingung
(Säureamidbande II)

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,33$

Singulett der Methylgruppen (6H)

$\tau = 4,0$

Das breite Signal der NH_2 -Gruppe (2H)
(H/D - austauschbar)

$\tau = 2,53 - 2,75$

Multiplett der m- und p- ständigen aroma-
tischen H-Atome (3H)

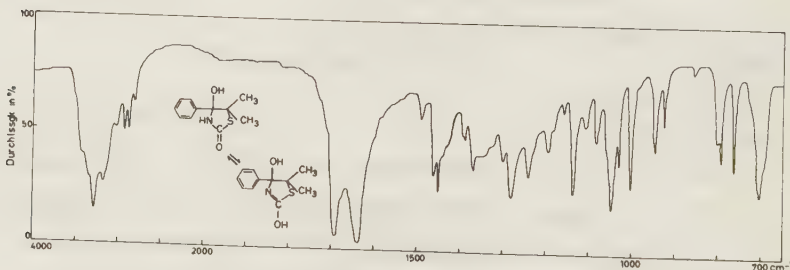
$\tau = 1,86 - 2,08$

Multiplett der o- ständigen aromatischen
H-Atome (2H)

4-Hydroxy-5,5-dimethyl-4-phenylthiazolidon-(2) 6b

(bzw. die tautomere Form 6c)

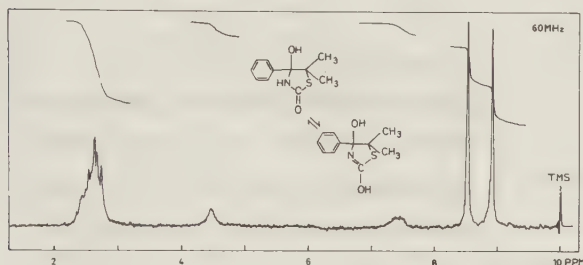
IR - Spektrum: (fest in KBr)



3340 cm^{-1} (mit Schulter bei 3480, 3390 und 3220 cm^{-1})
 NH- und OH-Deformationsschwingungen

1695) cm^{-1} C=O - Valenzschwingung
 1641) (aufgespalten) vgl. Kap. A II 2.3

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,92$ Singulett der Methylgruppe (3H) in cis-Stellung zur Phenylgruppe

$\tau = 8,52$ Singulett der Methylgruppe (3H) in trans-Stellung zur Phenylgruppe

$\tau = 7,45$ Signale des NH- bzw. OH- Protons
 $\tau = 4,46$ (H/D austauschbar)

$\tau = 2,35 - 2,80$ Signal der 5 aromatischen Protonen

Massenspektrum:

Das Molekülion $m/e = 223$ ist mit dem berechneten Molekulargewicht identisch.

205 (100)	=	223 - 18 (H_2O)	
204 (26)	=	205 - 1 (H)	$m = 203$ (205 204)
190 (33)	=	205 - 15 ($\cdot\text{CH}_3$)	
173 (26)	=	205 - 32 (S)	

1-Thiocarbamoyl-1-benzoyl-cyclohexan 7a

(reine offene Form)

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3470)	NH - Valenzschwingungen
3390) cm^{-1}	
3340)	
3250)	
3210)	
1667 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1652 cm^{-1}) Nicht aufgetrennte Bande der C=O-Valenz- schwingung der Keto- und Urethan-Gruppe
1610 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1600 cm^{-1}). NH - Defor- mationsschwingung (Säureamidbande II)

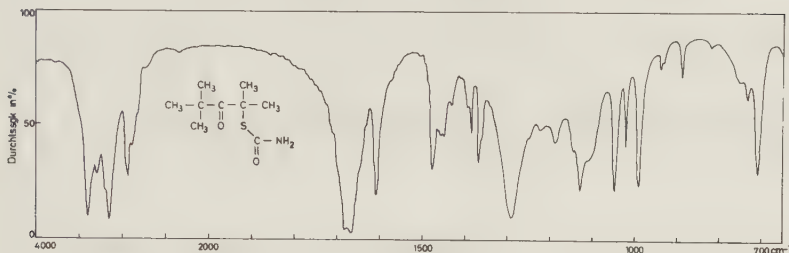
^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 7,75 - 8,65$	Nicht aufgelöste Signalgruppe der Cyclo- hexanprotonen
$\tau = 4,32$	Singulett der NH_2 - Gruppe (verschwindet beim H/D-Austausch unter Trifluoressigsäurekatalyse)
$\tau = 2,51 - 2,83$	Multiplett der m- und p-ständigen aroma- tischen H-Atome (3H)
$\tau = 1,95 - 2,19$	Multiplett der o-ständigen aromatischen H-Atome (2H)

2-Thiocarbamoyl-2,4,4-trimethyl-pentanon-(3) 8

(offene Form)

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3460)

NH - Valenzschwingungen

3350) cm^{-1}

3270)

3210)

1689 cm^{-1}

(mit Schulter bei 1676 cm^{-1}) C=O - Valenzschwingung der Ketogruppe

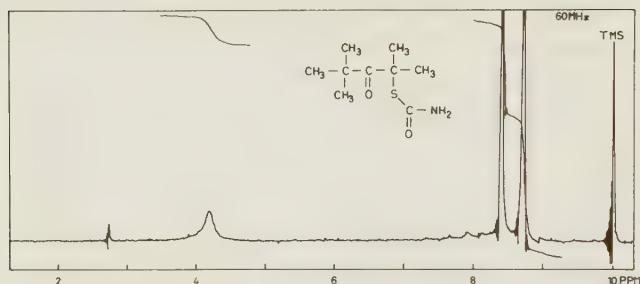
1676 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung der Urethangruppe

1620 cm^{-1}

NH - Deformationsschwingung (Säureamidbande II)

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,73$	Singulett der tert. Butylgruppe (9H)
$\tau = 8,41$	Singulett der Methylgruppen (6H)
$\tau = 4,17$	Singulett der NH_2 - Gruppe (2H) (H/D austauschbar)

2-Thiocarbamoyl-1-phenyl-propanon-(1) 9

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3430)	NH - Valenzschwingungen
3335) cm^{-1}	
3300)	
3200)	
1665 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1650 cm^{-1}) Nicht aufgelöste Bande der $\text{C}=\text{O}$ -Valenz- schwingungen der Keto- und Urethangruppe
1609 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1600 cm^{-1}) NH - Defor- mationsschwingung (Säureamidbande II)

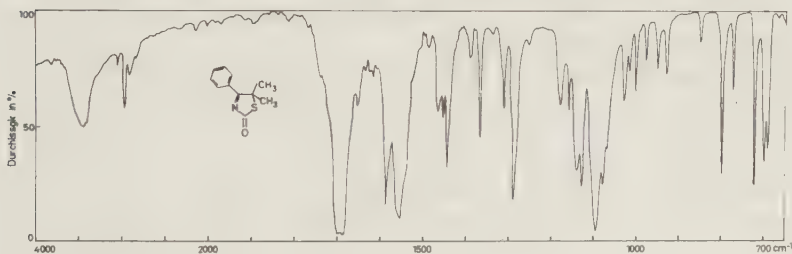
^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 8,45$	Dublett der CH_3 -Protonen (3H) ($J = 7 \text{ Hz}$)
$\tau = 4,79$	Quartett des H (1H) ($J = 7 \text{ Hz}$)
$\tau = 4,16$	Signal der NH_2 - Gruppe (2H) (H/D austauschbar)
$\tau = 2,35 - 2,72$	Multipllett der m- und p-ständigen aromati- schen H-Atome (3H)
$\tau = 1,86 - 2,1$	Multipllett der o-ständigen aromatischen H - Atome (2H)

3. Die Δ^3 - bzw. Δ^4 - Thiazolone-(2)

5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -thiazolon-(2) 10

IR - Spektrum: (fest in KBr)



1695 cm^{-1}

$\text{C}=\text{O}$ - Valenzschwingung

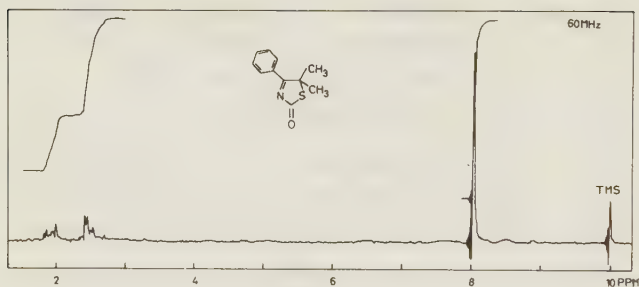
1592 cm^{-1}

$\text{C}=\text{C}$ - Ringschwingungen

1556 cm^{-1}

$\text{C}=\text{N}$ - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,05$

Singulett der Methylgruppen (6H)

$\tau = 2,30 - 2,70$

Multiplett der m- und p-ständigen H-
Atome (3H)

$\tau = 1,80 - 2,10$

Multiplett der o-ständigen H-Atome (2H)

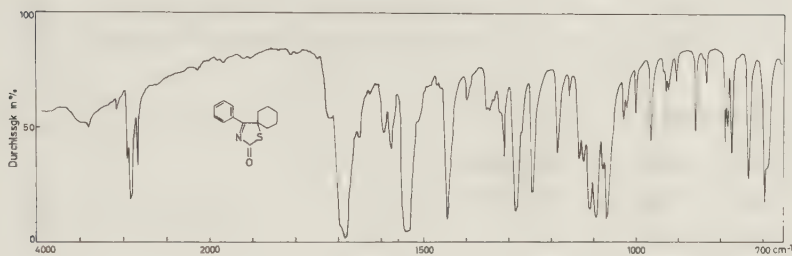
Im Massenspektrum liegt das Molekülion M^+ bei $m/e = 205$ (100).
Seine Fragmentierung wurde bereits auf S. 37 beschrieben.

Charakteristische Bruchstücke sind:

204	(29)	:	205-1	(H)
190	(30)	:	205-15	($\cdot\text{CH}_3$)
173	(12)	:	205-32	(S)
158	(6)	:	173-15	($\cdot\text{CH}_3$)
130	(6)	:	190-60	(COS)
103	(33)	:	173-70	($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$)

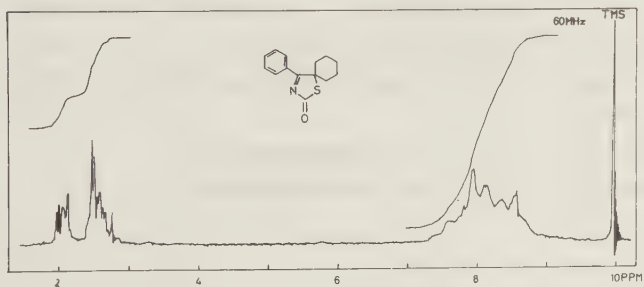
5,5-Pentamethylen-4-phenyl- Δ^3 -thiazolon-(2) 11

IR - Spektrum: (fest in KBr)



1688 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1698 cm^{-1}) C=O - Valenzschwingung
1596 cm^{-1}	C=C - Ringschwingungen
1543 cm^{-1}	C=N - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 7,32 - 9,00$

Die nicht aufgelöste Signalgruppe
der Cyclohexylprotonen (10H)

$\tau = 2,40 - 2,78$

Multiplett der m- und p-ständigen aroma-
tischen H-Atome (3H)

$\tau = 1,92 - 2,25$

Multiplett der o-ständigen H-Atome (2H)

Massenspektrum:

245 (100) : Molekülion

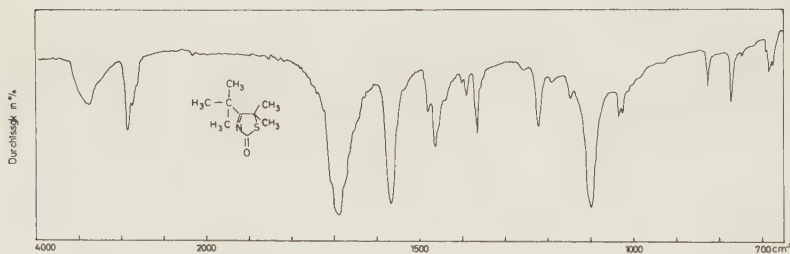
213 (17) : 245 - 32 (S)

203 (14) : 245 - 42 (C₃H₆)

190 (31) : 245 - 55 (·C₄H₇)

5,5-Dimethyl-4-tert. butyl- Δ^3 -thiazolon-(2) 12

IR - Spektrum: (fest in KBr)



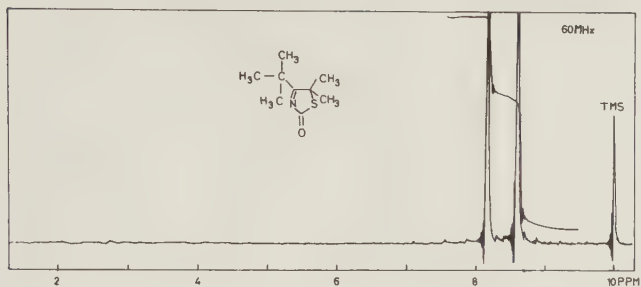
1700 cm⁻¹

C=O - Valenzschwingung

1576 cm⁻¹

C=N - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,61$

Singulett der tert. Butylgruppe (9H)

$\tau = 8,16$

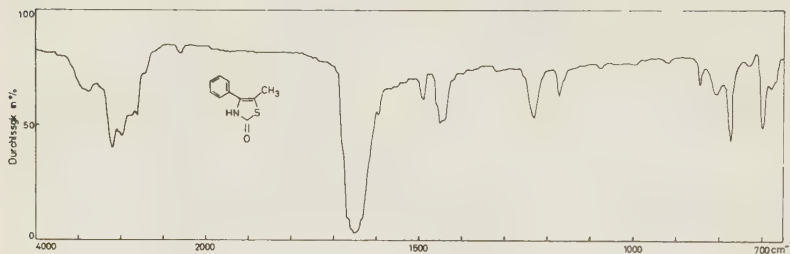
Singulett der Methylgruppen (6H)

Massenspektrum:

185	(100)	:	Molekülion	
170	(64)	:	$185 - 15$ ($\cdot \text{CH}_3$)	$m^+ = 156$
157	(34)	:	$185 - 28$ (CO)	
153	(18)	:	$185 - 32$ (S)	
138	(30)	:	$153 - 15$ ($\cdot \text{CH}_3$)	
129	(26)	:	$185 - 56$ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$)	
110	(30)	:	$128 - 28$ (CO)	

5-Methyl-4-phenyl- Δ^4 -thiazolon-(2) 34) 13

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3130) cm^{-1}

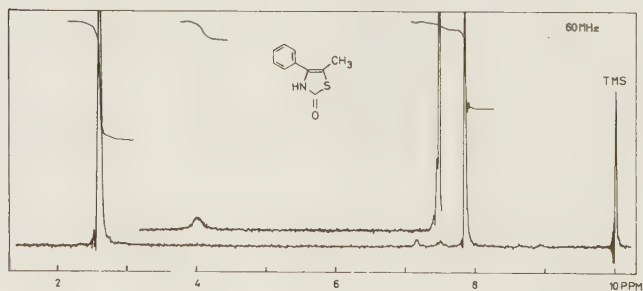
NH - Valenzschwingungen

3060) cm^{-1}

1653 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 7,86$

Singulett der Methylgruppe (3H)

$\tau = 2,60$

Singulett der aromatischen Protonen (5H)

$\tau = -0,9$

Signal des NH-Protons (H/D austauschbar)

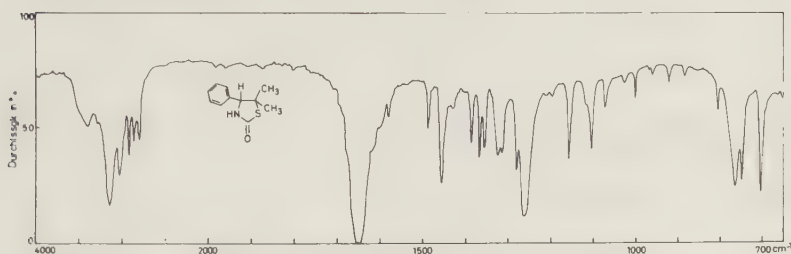
Massenspektrum:

191	(100)	:	Molekülpeak
190	(5)	:	191 - 1 (H)
176	(1)	:	191 - 15 ($\cdot \text{CH}_3$)
175	(1)	:	191 - 16 (O)
162	(2)	:	190 - 28 (CO)
158	(2)	:	190 - 32 (S)
147	(4)	:	162 - 15 ($\cdot \text{CH}_3$)
130	(3)	:	162 - 32 (S)

4. Die Reduktionsprodukte der Δ^3 -Thiazolone-(2)

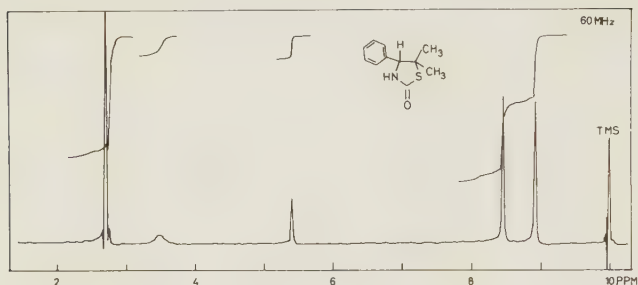
5. 5-Dimethyl-4-phenyl-thiazolidon-(2) 14

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3200)	cm^{-1}	NH - Valenzschwingungen
3080)		
1660	cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,93$	Singulett der Methylgruppe (3H) in cis -Stellung zur Phenylgruppe
$\tau = 8,47$	Singulett der Methylgruppe (3H) in trans -Stellung zur Phenylgruppe
$\tau = 5,41$	Singulett des H-Atoms am C-4 (Benzyl- stellung)
$\tau = 3,47$	Das breite Signal des NH-Protons (verschwindet beim H/D - Austausch)
$\tau = 2,73$	Singulett der aromatischen Wasserstoff- atome (5H)

5,5-Pentamethylen-4-phenyl-thiazolidon-(2) 15

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3215)	cm^{-1}	NH - Valenzschwingungen
3090)		
1668	cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung

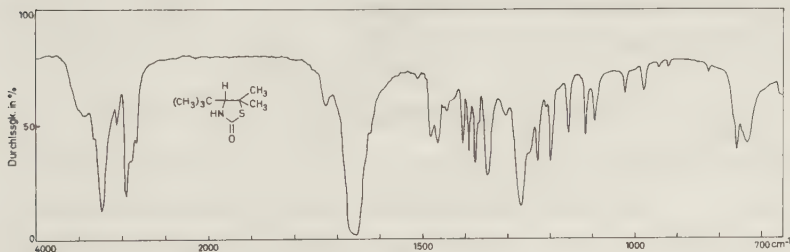
¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)

Neben der breiten Signalgruppe der Cyclohexanwasserstoffatome (10H)
um 8,5 τ findet man bei:

$\tau = 5,43$	Singulett des H-Atoms am C-4 (Benzyl- stellung)
$\tau = 3,49$	Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)
$\tau = 2,75$	Singulett der aromatischen Wasserstoff- atome (5H)

5,5-Dimethyl-4-tert. butyl-thiazolidon-(2) 16

IR - Spektrum: (fest in KBr)



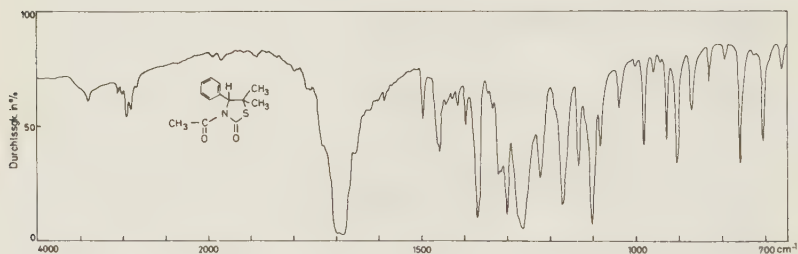
3265)	cm^{-1}	(mit Schulter bei 3375 cm^{-1})
3100)		NH - Valenzschwingungen
1663	cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 8,96$	Singulett der tert. Butylgruppe (9H)
$\tau = 8,44$	Singulett der beiden Methylgruppen (6H)
$\tau = 6,67$	Singulett des H-Atoms am C-4
$\tau = 3,18$	Das breite Signal des NH-Protons (verschwindet beim H/D - Austausch)

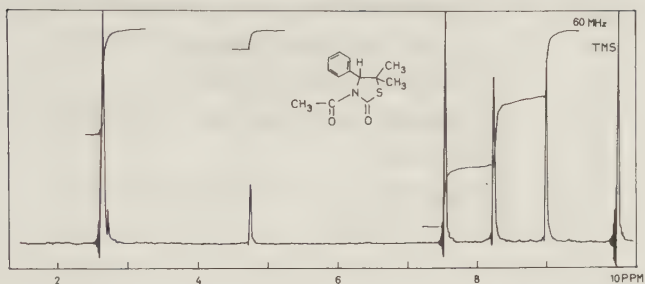
5,5-Dimethyl-4-phenyl-3-acetyl-thiazolidon-(2) 17

IR - Spektrum: (fest in KBr)



1703 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung der Acetylgruppe
1690 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung der (2)-Thiazolidon-carbonylgruppe

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,96$	Singulett der Methylgruppe (3H) in cis-Stellung zur Phenylgruppe
$\tau = 8,20$	Singulett der Methylgruppe (3H) in trans-Stellung zur Phenylgruppe
$\tau = 7,51$	Singulett der Acetylgruppe (3H)
$\tau = 4,70$	Singulett des H-Atoms am C-4 (Benzylstellung)
$\tau = 2,63$	Singulett der 5 aromatischen H-Atome

5,5-Pentamethylen-4-phenyl-3-acetyl-thiazolidon-(2) 18

IR - Spektrum: (fest in KBr)

1702 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ - Valenzschwingung der Acetylgruppe
1678 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ - Valenzschwingung der (2)-Thiazolidon-carbonylgruppe

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 7,65 - 9,25$

Nicht aufgelöste Signalgruppe der
Cyclohexylwasserstoffatome (10H)

$\tau = 7,59$

Singulett der Acetylgruppe (3H)

$\tau = 4,77$

Singulett des H-Atoms am C-4 (Benzyl-
stellung)

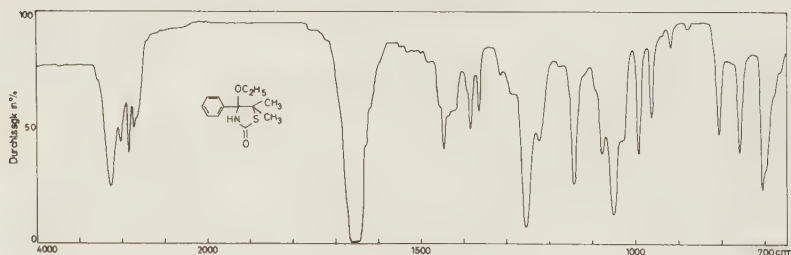
$\tau = 2,75$

Singulett der 5 aromatischen H-Atome

5. Die "Michael"-additionsverbindungen des 5,5-Dimethyl-4-phenyl-
 Δ^3 -thiazolons-(2) und 5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -oxazolons-(2)

5,5-Dimethyl-4-phenyl-4-äthoxy-thiazolidon-(2) 21

IR - Spektrum: (fest in KBr)



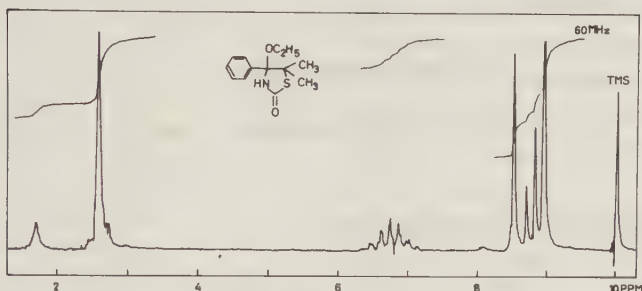
3190) cm^{-1}
3080) cm^{-1}

NH - Valenzschwingungen

1668 cm^{-1}

(mit Schulter bei 1652 cm^{-1}) C=O -
Valenzschwingung

¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)



- $\tau = 8,95$ Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5,
cisständig zur Phenylgruppe
- $\tau = 8,51$ Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5,
transständig zur Phenylgruppe
- $\tau = 8,82$ Triplett der Äthoxymethylgruppe ($J = 7$ Hz)
- $\tau = 2,58$ Singulett der 5 aromatischen H-Atome
- $\tau = 1,70$ Singulett des NH-Protons (H/D austauschbar)

Das Multipllett um $\tau = 6,75$ entspricht der Äthoxymethylengruppe und kommt durch die Kopplung der diastereotopen Methylenprotonen mit der Äthoxymethylgruppe zustande.

Im Massenspektrum findet man das Molekülion bei $m/e = 251$ mit der Intensität 100.

- 206 (30) : 251 - 45 ($\cdot \text{OC}_2\text{H}_5$)
- 205 (50) : 206 - 1 (H)
- 177 (70) : 251 - 74 ($\text{CH}_3 - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$)

Der weitere Abbau von 205 erfolgt in der auf S. 37 beschriebenen Weise.

5,5-Dimethyl-4-phenyl-4-methoxy-thiazolidon-(2) 20

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3210)	cm ⁻¹	NH - Valenzschwingungen
3090)		
1674	cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung

¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)

τ = 8,94	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, cisständig zur Phenylgruppe
τ = 8,52	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, transständig zur Phenylgruppe
τ = 6,90	Singulett der Methoxy-methylgruppe (3H)
τ = 2,60	Singulett der 5 aromatischen H-Atome
τ = 1,56	Signal des NH-Protons (H/D austauschbar)

Das Massenspektrum mit dem Molekülion m/e = 237 (100) zeigt den zu Verbindung 21 analogen Abbau.

5,5-Dimethyl-4-phenyl-4-äthoxy-oxazolidon-(2) 28

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3250)	cm ⁻¹	NH - Valenzschwingungen
3150)		
1750	cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung

¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)

τ = 9,12	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, cisständig zur Phenylgruppe
τ = 8,42	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, transständig zur Phenylgruppe
τ = 8,85	Triplett der Äthoxy-methylgruppe (3H) mit J = 7 Hz
τ = 2,62	Singulett der 5 aromatischen H-Atome
τ = 1,47	Signal des NH-Protons (H/D-austauschbar)

Das Multiplett um τ = 6,75 entspricht der Äthoxymethylengruppe
(vgl. Verbindung 21).

Massenspektrum:

235 (5)	:	Molekülion
190 (45)	:	235 - 45 (·OC ₂ H ₅)
189 (9)	:	235 - 46 (C ₂ H ₅ OH)
177 (100)	:	235 - 58 (CH ₃ -CO-CH ₃)
148 (27)	:	177 - 29 (·CH ₂ -CH ₃)

[(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-thiazolidonyl-(4)] -phenyl-thioäther 22

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3220)	cm ⁻¹	NH - Valenzschwingungen
3090)		
1672	cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in Dimethylsulfoxid- d_6)

$\tau = 9,06$

Singulett der Methylgruppe (3H), cis-
ständig zur Phenylgruppe

$\tau = 8,30$

Singulett der Methylgruppe (3H),
transständig zur Phenylgruppe

$\tau = 2,25 - 3,00$

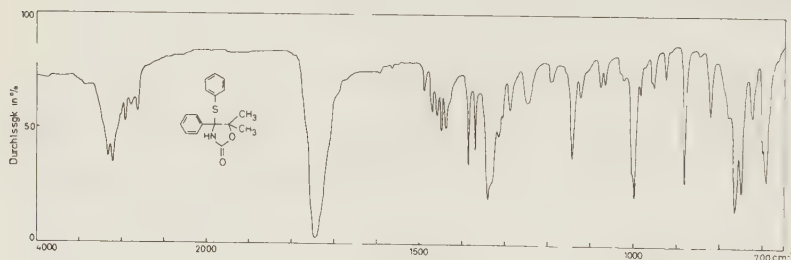
Signale der 10 aromatischen H-Atome

$\tau = 2,45$

Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

[(5.5-Dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -phenyl-thioäther 29

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3210) cm^{-1}

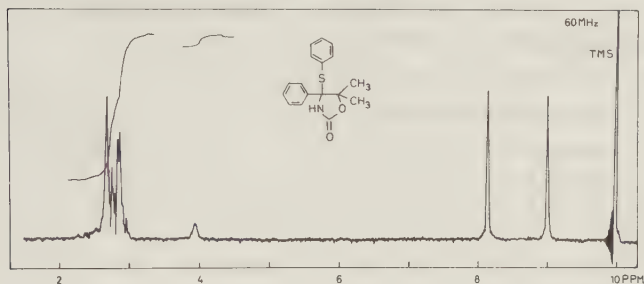
NH - Valenzschwingungen

3150) cm^{-1}

1751 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



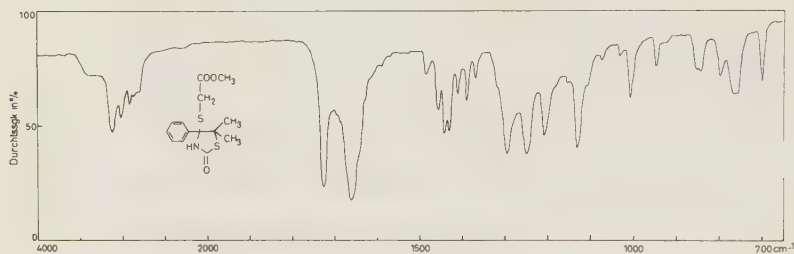
$\tau = 9,0$	Singulett der Methylgruppe (3H), cis- ständig zur Phenylgruppe
$\tau = 8,15$	Singulett der Methylgruppe (3H), transständig zur Phenylgruppe
$\tau = 2,4 - 2,95$	Signale der 10 aromatischen H-Atome
$\tau = 3,93$	Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

Im Massenspektrum tritt das Molekülion (299) nicht auf. Als Fragmentierungsprodukte findet man:

190 (95)	:	299 - 109 ($\cdot \text{SC}_6\text{H}_5$)
189 (59)	:	299 - 110 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$)
110 (100)	:	299 - 189

[(5.5-Dimethyl-4-phenyl)-2-thiazolidonyl-(4)] - carbomethoxymethyl-
thioäther 23

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3180) cm^{-1}

NH - Valenzschwingungen

3070) cm^{-1}

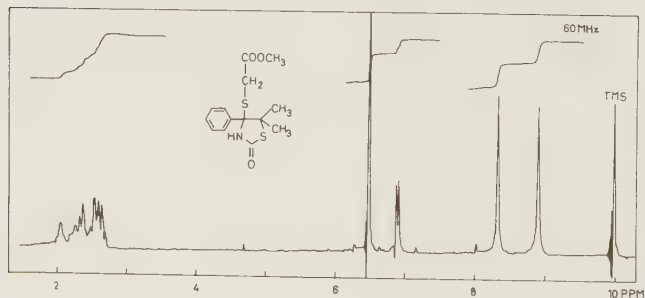
1734 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung der Estergruppe

1673 cm^{-1}

C=O - Valenzschwingung der 2-Thiazolidon-
carbonylgruppe

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,91$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, cisständig zur Phenylgruppe
$\tau = 8,33$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, transständig zur Phenylgruppe
$\tau = 6,89$	AB-System der beiden CH_2 -Protonen der Carbomethoxymethylgruppe ($J = 16 \text{ Hz}$)
$\tau = 6,50$	Singulett der Methylgruppe (3H) des Carbomethoxymethylrestes
$\tau = 2,16 - 2,70$	Signale der 5 aromatischen H-Atome
$\tau = 2,05$	Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

Im Massenspektrum erscheint nicht der Molekularpeak, sondern $m/e = 205$ (= Ausgangsverbindung 10) mit der Intensität 100 und dessen Abbauprodukt. Daneben findet man $m/e = 115$ (50), das dem Ion $\text{HS-CH}_2\text{-COOCH}_3\text{]}^+$ entspricht.

[(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -carbomethoxymethyl-
thioäther 30

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3230) cm^{-1}	NH - Valenzschwingungen
3140) cm^{-1}	
1757 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1736 cm^{-1}). Nicht aufgelöste breite Bande der beiden Carbonylgruppen

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 9,03$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, cisständig zur Phenylgruppe
$\tau = 8,25$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, transständig zur Phenylgruppe

$\tau = 6,92$	AB-System der beiden CH_2 -Protonen der Carbomethoxymethylgruppe ($J = 16 \text{ Hz}$)
$\tau = 6,41$	Singulett der Methylgruppe (3H) des Carbomethoxymethylrestes
$\tau = 2,30 - 2,70$	Signale der 5 aromatischen H-Atome
$\tau = 2,25$	Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

2- [(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-thiazolidonyl-(4)] -malonsäurediäthylester 24

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3300 cm^{-1}	NH - Valenzschwingung
1724 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1734 cm^{-1}) C=O - Valenzschwingung der Estergruppen
1676 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung der 2-Thiazolidoncarbonylgruppe

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 9,05$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, cisständig zur Phenylgruppe
$\tau = 8,26$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, transständig zur Phenylgruppe
$\tau = 9,11$	Triplett einer Ester-methylgruppe (3H) mit $J = 7 \text{ Hz}$
$\tau = 8,75$	Triplett der anderen Ester-methylgruppe (3H) mit $J = 7 \text{ Hz}$
$\tau = 5,50$	Singulett des CH-Protons am C-2 des Malonsäurediäthylesters
$\tau = 3,06$	Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)
$\tau = 2,58$	Signal der 5 aromatischen H-Atome

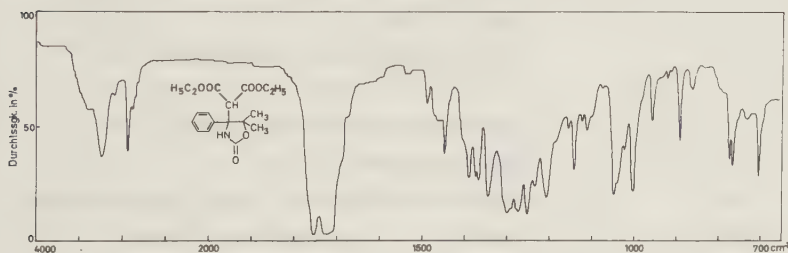
Die Signalgruppe bei $\tau = 5,65 - 6,30$ ist den beiden Estermethylengruppen zuzuschreiben, wobei das tiefer gelegene Quartett eine weitere Aufspaltung zeigt. Sie resultiert vermutlich aus der infolge einer H-Brückenbindung magnetischen Nichtäquivalenz der Methylenprotonen (diastereotope H-Atome).

Massenspektrum:

365	(17)	:	Molekülion
337	(1)	:	365 - 28 (C_2H_4)
320	(2)	:	365 - 45 ($\cdot OC_2H_5$)
291	(45)	:	365 - 74 ($CH_3-\overset{\overset{ }{S}}{C}-CH_3$)
218	(37)	:	291 - 73 ($\cdot COOC_2H_5$)
217	(26)	:	291 - 74 ($HCO-OC_2H_5$)
206	(100)	:	365 - 159 ($H_5C_2OOC-\dot{C}H-COOC_2H_5$)
205	(71)	:	365 - 160 ($H_5C_2OOC-CH_2-COOC_2H_5$)

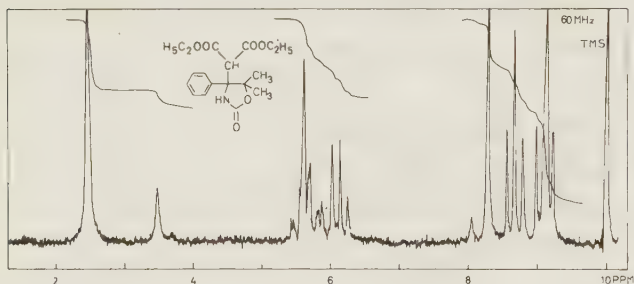
2- [(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -malonsäurediäthylester 31

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3295)	cm^{-1}	NH - Valenzschwingungen
3140)	cm^{-1}	
1762	cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung der 2-Oxazolidon-carbonylgruppe
1734	cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung der Estergruppe

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 9,13$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, cisständig zur Phenylgruppe
$\tau = 8,28$	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, transständig zur Phenylgruppe
$\tau = 9,10$	Triplett einer Ester-methylgruppe (3H) mit $J = 7$ Hz
$\tau = 8,67$	Triplett der anderen Ester-methylgruppe (3H) mit $J = 7$ Hz
$\tau = 5,61$	Singulett des CH-Prottons am C-2 des Malonsäurediäthylesters
$\tau = 3,48$	Signal des NH-Prottons (H/D - austauschbar)
$\tau = 2,47$	Signal der 5 aromatischen H-Atome

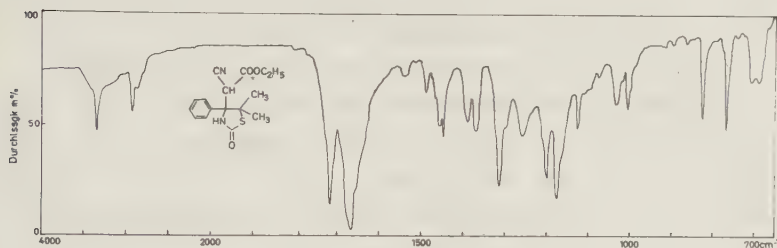
Die beiden Ester-methylengruppen erscheinen zwischen 5,4 - 6,3 τ .
(Bezüglich ihrer Aufspaltung vgl. Verbindung 31).

Massenspektrum:

Das Molekölion $m/e = 349$ (mit der Intensität 11) fragmentiert analog der Schwefelverbindung, wobei jedoch die Acetonabspaltung zum Hauptabbauweg wird; das Ion $m/e = 291$ ($349-58$) wird hier zum Basispeak.

α -Cyano- α -[(5,5-dimethyl-4-phenyl)-2-thiazolidonyl-(4)]-essigsäure- äthylester 25

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3400 cm^{-1}

1717 cm^{-1}

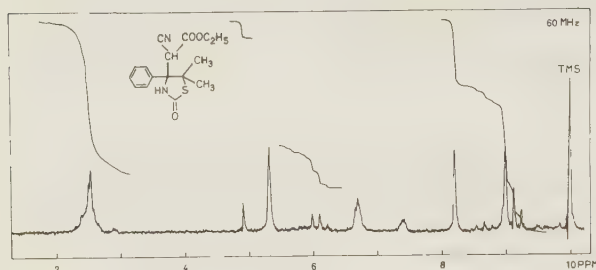
1668 cm^{-1}

NH- bzw. OH- Valenzschwingung

C=O - Valenzschwingung der Estergruppe

C=O - Valenzschwingung der 2-Oxazolidon-
carbonylgruppe

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in Deuteromethanol / d^6 -DMSO)



$\tau = 9,00$

Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5,
cisständig zur Phenylgruppe

$\tau = 8,20$

Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5,
transständig zur Phenylgruppe

$\tau = 9,12$

Triplett der Ester-methylgruppe (3H)
mit $J = 7$ Hz

$\tau = 6,04$

Quartett der Ester-methylengruppe (2H)
mit $J = 7$ Hz

$\tau = 4,91$

Singulett des Protons am α -C der Cyan-
essigsäureäthylestergruppe (1H)

$\tau = 2,90$

Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

$\tau = 2,4 - 2,7$

Signal der 5 aromatischen H-Atome

Daneben beobachtet man ein weiteres Triplett bei $\tau = 8,66$ mit $J = 7$ Hz, das ich der Ester-methylgruppe der tautomeren Lactimform zuschreibe, und weiter Signale im Bereich $\tau = 5,5 - 6,0$ (Ester-methylengruppe der Lactimform). Das OH-Signal dieser tautomeren Form liegt im Aromatenbereich.

(Verunreinigungen: $\tau = 7,40$: DMSO; $\tau = 6,7$ und $5,33$: Methanol)

Massenspektrum: s. Verbindung 32

α -Cyano- α - [(5. 5-dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -
essigsäureäthylester 32

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3450 cm ⁻¹	NH- bzw. OH- Valenzschwingung
1756 cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung der 2-Oxazolidon- carbonylgruppe
1725 cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung der Estergruppe

¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)

τ = 9,07	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, cisständig zur Phenylgruppe
τ = 8,22	Singulett der Methylgruppe (3H) am C-5, transständig zur Phenylgruppe
τ = 9,14	Triplett der Ester-methylgruppe mit J = 7 Hz
τ = 6,11	Quartett der Ester-methylengruppe mit J = 7 Hz
τ = 2,70	Singulett der 5 aromatischen H-Atome
τ = 2,53	Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

Massenspektrum:

302 (3)	: Molekülion
244 (1)	: 302 - 58 ($\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$)
217 (1)	: 244 - 27 (HCN)
189 (100)	: 302 - 113 (NC-CH ₂ -COOC ₂ H ₅)

5.5-Dimethyl-4-phenyl-4-nitromethyl-thiazolidon-(2) 26

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3250)	cm ⁻¹	NH - Valenzschwingungen
3100)		
1672	cm ⁻¹	(mit mehreren Schultern) C=O - Valenzschwingung
1554	cm ⁻¹	Valenzschwingung der NO ₂ -Gruppe

¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)

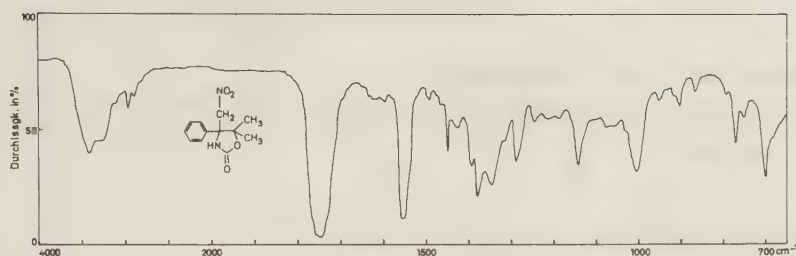
τ = 8,91	Singulett der Methylgruppe (3H) cisständig zur Phenylgruppe
τ = 8,50	Singulett der Methylgruppe (3H) transständig zur Phenylgruppe
τ = 4,70	Signal der Methylenprotonen der Nitromethylgruppe
τ = 2,59	Signal der 5 aromatischen H-Atome
τ = 2,88	Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

Massenspektrum:

266	(20)	:	Molekülion		
220	(99)	:	266 - 46	(NO ₂)	m ⁺ = 182
206	(22)	:	266 - 60	(·CH ₂ NO ₂)	
205	(100)	:	266 - 61	(CH ₃ NO ₂)	
204	(18)	:	205 - 1	(H)	m ⁺ = 203
146	(23)	:	206 - 60	(COS)	

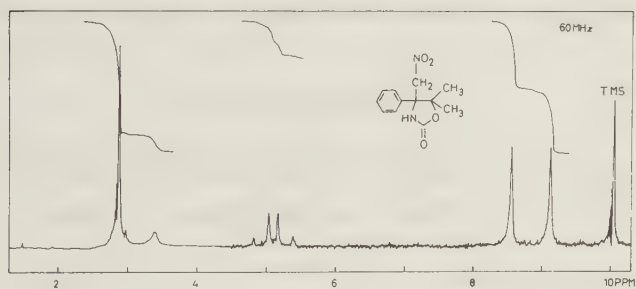
5. 5-Dimethyl-4-phenyl-4-nitromethyl-oxazolidon-(2) 33

IR - Spektrum: (fest in KBr)



3300)	-1	NH - Valenzschwingungen
3160)	cm ⁻¹	
1755	cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung
1562	cm ⁻¹	Valenzschwingung der NO ₂ -Gruppe

¹H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl₃)



$\tau = 9,08$	Singulett der Methylgruppe (3H), cisständig zur Phenylgruppe
$\tau = 8,51$	Singulett der Methylgruppe (3H), transständig zur Phenylgruppe

$\tau = 5,05$

AB-System der beiden H-Atome der
-CH₂NO₂-Gruppe mit $J = 13$ Hz

$\tau = 3,34$

Signal des NH-Protons (H/D-austauschbar)

$\tau = 2,83$

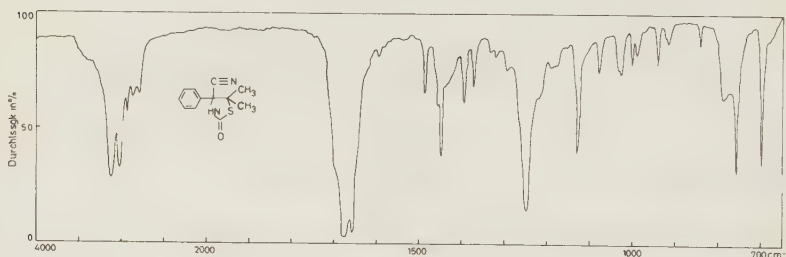
Signal der 5 aromatischen H-Atome

Massenspektrum: sh. Verbindung 26

(Anstelle der NO₂-Abspaltung wird hier jedoch eine HNO₂-Abspaltung bevorzugt).

5,5-Dimethyl-4-phenyl-4-cyan-thiazolidon-(2) 27

IR - Spektrum: (fest in KBr)



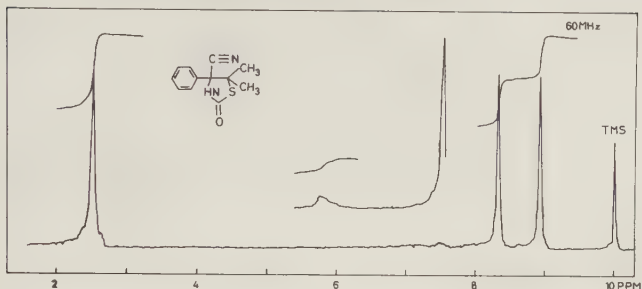
3170)
3070) cm⁻¹

NH - Valenzschwingungen

1683)
1664) cm⁻¹

Aufgesplittene Bande der C=O - Valenz-
schwingung (vgl. Verbindung 6b)

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,93$	Singulett der Methylgruppe (3H), cisständig zur Phenylgruppe
$\tau = 8,33$	Singulett der Methylgruppe (3H), transständig zur Phenylgruppe
$\tau = 2,52$	Singulett der 5 aromatischen H-Atome
$\tau = 0,74$	Signal des NH-Protons (H/D-austauschbar)

Im Massenspektrum findet man den Molekülpeak bei $m/e = 232$ (Intensität 100).
Die Fragmentierung erfolgt durch HCN-Abspaltung nach 205 (66) und dessen
Abbauprodukte.

5. 5-Dimethyl-4-phenyl-4-cyan-oxazolidon-(2) 34

IR - Spektrum: (fest in KBr)

3250) cm^{-1}	NH - Valenzschwingungen
3140) cm^{-1}	
1758 cm^{-1}	(mit Schulter bei 1770 cm^{-1}) C=O - Valenz- schwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)

$\tau = 9,08$

Singulett der Methylgruppe (3 H)

cisständig zur Phenylgruppe

$\tau = 8,22$

Singulett der Methylgruppe (3H)

transständig zur Phenylgruppe

$\tau = 2,49$

Signal der 5 aromatischen H-Atome

$\tau = 7,73$

Signal des NH-Protons (H/D - austauschbar)

Massenspektrum:

216 (12) : Molekülion

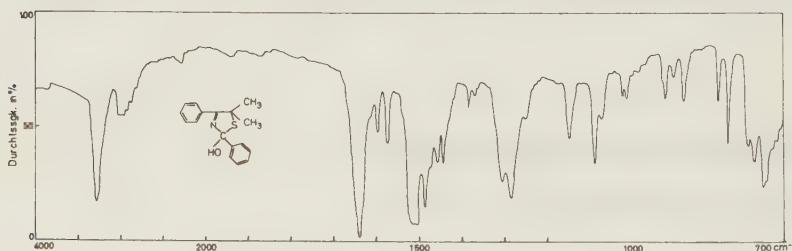
189 (24) : 216 - 27 (HCN)

158 (100) : 216 - 58 ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$)

6. Die Produkte der Grignardreaktion

5,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-2-hydroxy- Δ^3 -thiazolin 35

IR - Spektrum: (fest in KBr)



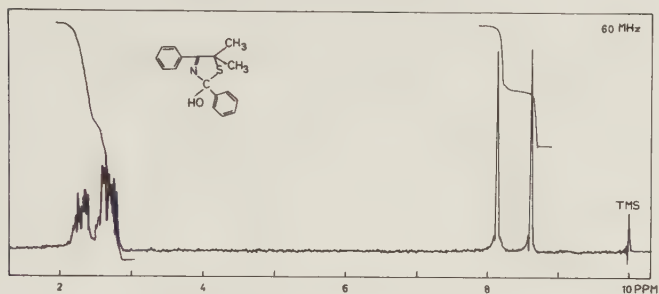
3330 cm^{-1}

OH - Valenzschwingung

1646 cm^{-1}

C=N - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3)



$\tau = 8,62$

Singulett der Methylgruppe (3H), cisständig zur Phenylgruppe (am C-2)

$\tau = 8,14$

Singulett der Methylgruppe (3H), transständig zur Phenylgruppe (am C-2)

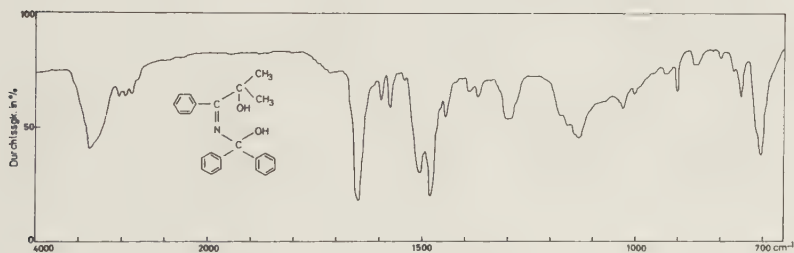
$\tau = 2,16 - 2,86$

Multiplett der 10 aromatischen H-Atome und des OH-Protons (H/D-austauschbar)

Massenspektrum: s. S. 54

1- [Hydroxy-diphenylmethyl-imino] - 1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl-propan 36

IR - Spektrum: (fest in KBr)



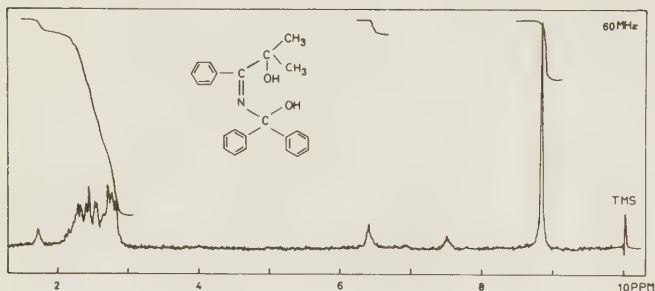
3400 cm^{-1}

(mit Schultern) OH - Valenzschwingung

1656 cm^{-1}

C=N - Valenzschwingung

^1H - Kernresonanzspektrum: (Lösung in CDCl_3 / d^6 - DMSO)



$\tau = 8,76$

Singulett der Methylgruppen (6H)

$\tau = 2,0 - 2,8$

Multipllett der 15 aromatischen H-Atome

$\tau = 6,40$)

Signale der beiden OH-Gruppen

$\tau = 1,72$)

(H/D-austauschbar)

(Verunreinigung : DMSO : $\tau = 7,5$)

Massenspektrum:

Im Massenspektrum tritt das Molekülion (345) nicht auf; und man findet nur seine Abbauprodukte:

287 (100) : 345 - 58 ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$)

269 (3) : 287 - 18 (H_2O)

210 (10) : 287 - 77 ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot$)

209 (4) : 210 - 1 (H)

EXPERIMENTELLER

TEIL

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert; zu ihrer Bestimmung diente ein Heizmikroskop "Monoskop VS" der Fa. H. B o c k, Frankfurt/Main.

Die Siedepunkte sind ebenfalls unkorrigiert, die dazugehörigen Druckangaben wurden mit Hilfe eines einfachen McLeod - Manometers erhalten.

Die Elementaranalysen wurden mit einem "C-H-N-Mikroautomat" der Fa. H e r a e u s, Hanau angefertigt.

Für ihre Durchführung danke ich Herrn H. Z a n k l, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Die Analysenwerte wurden elektronisch errechnet.

1. Darstellung der α -Mercaptoketone

2-Thioacetyl-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) 1a ¹¹⁾

Zu einer Lösung von 10,7 g (0,12 Mol) Kaliumthioacetat in 90 ml abs. Äthanol wurde bei 40-50° 22,7 g (0,1 Mol) 2-Brom-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) ⁴⁹⁾ zugetropft und 6 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 600 ml H₂O versetzt und dreimal mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Neben einem bräunlichen Öl, das größtenteils aus der Ausgangsverbindung bestand, erhielt man 11,1 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 54-62°. (42 % d. Th.).

Eine Analysenprobe wurde aus Petroläther umkristallisiert und schmolz bei 64 - 65°. Lit. 64°.

Analyse:



MG 222,3

Einwaage : 3,622 mg

Gefunden : C : 65,14 % H : 6,56 %

Berechnet : C : 64,84 % H : 6,35 %

2-Mercapto-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) 1 ⁹⁾

8,9 g (0,04 Mol) 1a wurde mit 100 ml 5 %iger Natronlauge unter Stickstoffatmosphäre 8 Stunden gerührt. Nach dem Durchschütteln mit ca. 50 ml Äther wurde die wäßrige Schicht abgetrennt und mit 2n Salzsäure neutralisiert. Die Emulsion extrahierte man dreimal mit 100 ml Äther. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl unter Stickstoff im Vakuum destilliert.

Sdp. 93-95° / 0,8 Torr (Lit. 81-84° / 0,35 Torr).

1-Mercapto-1-benzoyl-cyclohexan 2

Eine Lösung von 30 ml Triäthylamin in 600 ml Methylenchlorid wurde bei -10° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Innerhalb einer Stunde tropfte man unter Rühren eine Lösung von 47 g (0,176 Mol) 1-Brom-1-benzoyl-cyclohexan unter Stickstoff zu. Das Reaktionsgemisch wurde weitere zwei Stunden bei -10° und anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Waschen mit 600 ml 2n Salzsäure wurde über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte 33 g gelbes Öl, das beim Destillieren im Vakuum Benzoylcyclohexan und Schwefel lieferte.



MG 220,3

Zur Identifizierung wurde die S-Acetylverbindung hergestellt:

1-Thioacetyl-1-benzoyl-cyclohexan 2a

2,3 g rohes 2 wurde in 3 ml Acetanhydrid und 2,5 ml Pyridin gelöst und 8 Stunden auf 100° erwärmt. Danach wurde das überschüssige Acetanhydrid und Pyridin bei ca. 60° im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende, bräunliche Öl erstarrte beim Anreiben unter Petroläther zu 1,1 g (41 % d. Th., bezogen auf das Rohprodukt 2) einer gelblichen, kristallinen Masse.

400 mg des Rohprodukts wurden zur Analyse aus 6 ml Cyclohexan umkristallisiert und lieferten 200 mg farblose Nadeln vom Schmp. $95-96^{\circ}$.

Analyse:



MG 262,4

Einwaage : 2,584 mg

Gefunden : C : 68,78 % H : 6,87 %

Berechnet : C : 68,67 % H : 6,91 %

2-Mercapto-2,4,4-trimethylpentanon-(3) 3

Wie bei 2 beschrieben wurden 36,6 g (0,176 mMol) 2-Brom-2,4,4-trimethylpentanon-(3) ⁵¹⁾ mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 30 ml Triäthylamin in 600 ml Methylenchlorid umgesetzt. Das als farbloses Öl anfallende Rohprodukt (33,7 g) bestand neben unverändertem Ausgangsmaterial aus ca. 35 % 3 .

Eine Reindarstellung war auf folgendem Wege möglich: Eine Probe des Rohprodukts wurde in Methanol gelöst und mit einer wäßrigen Bleiacetatlösung versetzt. Der ausfallende gelbe Niederschlag des Bleimercaptids 3b wurde aus abs. Äthanol umkristallisiert und schmolz bei 165-168° .

Analyse:

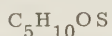
Pb (C ₈ H ₁₅ O) ₂	MG	525,8	
Einwaage :	2,714 mg		
Gefunden :	C : 36,27 %	H : 5,59 %	
Berechnet :	C : 36,55 %	H : 5,75 %	

1 g des Bleimercaptids 3b wurde im Scheidetrichter mit einer Lösung von 0,6 g Natriumhydroxid und 2,5 g Natriumhydrogensulfid in 50 ml H₂O durchgeschüttelt, wobei sich Bleisulfid abschied. Nach dem Ansäuern mit 2n Salzsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels lieferte ein farbloses Öl, das sich im ¹H-NMR-Spektrum als reines 3 erwies.

C ₈ H ₁₆ OS	MG	160,3
-----------------------------------	----	-------

2-Mercapto-2-methyl-butanon-(3) ¹⁰⁾ 4

Die Umsetzung von 14,6 g (0,088 Mol) 2-Brom-2-methyl-butanon-(3) ⁵²⁾ mit Triäthylammoniumhydrogensulfid analog 2 lieferte 8,4 g farbloses Öl vom Sdp. 47-50° / 20 Torr. (Lit. : 47-49° / 18 Torr), Ausbeute: 81 % (Lit. 74 %).



MG 118,2

α -Mercaptopropiophenon ¹¹⁾ 5

Die Verbindung 5 wurde aus α -Chlor-propiophenon und Natriumhydrogensulfid hergestellt.

Umsetzung von 2-Brom-1,2-diphenyl-propanon-(1)
mit Triäthylammoniumhydrogensulfid

Je 14,5 g (0,05 Mol) 2-Brom-1,2-diphenyl-propanon-(1), dargestellt durch Bromierung von 1,2-Diphenyl-propanon-(1) ⁵³⁾ in Tetrachlorkohlensstoff bei Raumtemperatur, wurden in 15 ml Methylenchlorid gelöst.

Diese Lösungen wurden zu einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 8,85 ml Triäthylamin in 170 ml Methylenchlorid bei -10° bzw. -20° zugetropft und bei dieser Temperatur einige Stunden gerührt. Ansäuern sowohl mit 2n Salzsäure als auch mit verd. Essigsäure bei 0° lieferte neben elementarem Schwefel 1,2-Diphenylpropanon-(1) ⁵³⁾, was durch Vergleich der ¹H-NMR- und IR- Spektren bewiesen wurde.

Auch bei der Rheinboldt-Probe ⁵⁴⁾ konnte keine Farbveränderung festgestellt werden.

2. Darstellung der Thiolcarbamidsäureester

2-Thiocarbamoyl-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1) 6a

Zu einer Lösung von 5,0 ml (57 mMol) N-Chlorsulfonylisocyanat in 15 ml trockenem Benzol tropfte man unter Rühren bei 0° und strengem Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 9,9 g (55 mMol) 1 in 20 ml Benzol. Man rührte noch eine Stunde bei Raumtemperatur, brachte die farblose, gallertige Ausfällung durch Zugabe von 7,5 ml trockenem Tetrahydrofuran in Lösung und kühlte wieder auf 0° ab. Durch tropfenweise Zugabe von 8 ml Wasser unter Rühren wurde das Sulfochlorid zersetzt. Der nach ca. 15 min ausfallende Niederschlag wurde abgetrennt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Er wog nach dem Trocknen 4,8 g (39 % d. Th.), Smp. 86-93°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Chloroform umkristallisiert und lieferte farblose Kristalle vom Smp. 121-127°.

Analyse:

$C_{11}H_{13}NO_2S$	MG	223,3	
Einwaage :	3,023 mg		
Gefunden :	C : 59,03 %	H : 6,12 %	
	N : 6,53 %		
Berechnet :	C : 59,17 %	H : 5,87 %	
	N : 6,27 %		

Die in der benzolischen Lösung und in geringerem Maße in der wäßrigen Lösung vorhandenen weiteren Substanzen wurden dünnenschichtchromatographisch als 6b (bzw. 6c) und 10 identifiziert.

Sorptionsmittel : Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl der Fa. E. Merck AG, Darmstadt

Laufmittel : Chloroform / Methanol (9 : 1)

R_F - Werte : 0,4 (6a) ; 0,7 (6b bzw. 6c) ; 0,8 (10)

4-Hydroxy-5.5-dimethyl-4-phenyl-thiazolidon-(2) 6b

(bzw. die tautomere Form 6c)

Eine Lösung von 2,23 g (10 mMol) rohem 6a in 100 ml Äther wurde mit 10 ml Essigsäure versetzt und 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels lieferte 2,0 g (90 % Ausbeute) farblose Kristalle, die einen Schmelzbereich von 85-105^o zeigten. Versuche, das Gemisch durch Umkristallisieren zu reinigen, schlugen fehl.

Analyse:

$C_{11}H_{13}NO_2S$	MG	223,3	
Einwaage :	2,411 mg		
Gefunden :	C : 59,64 %	H : 6,35 %	
	N : 6,41 %		
Berechnet :	C : 59,17 %	H : 5,87 %	
	N : 6,27 %		

1-Thiocarbamoyl-1-benzoyl-cyclohexan 7a

19,2 g rohes 2 wurden in 30 ml wasserfreiem Benzol gelöst und, wie bei 6a beschrieben, mit einer Lösung von 7,6 ml (86,5 mMol) N-Chlor-sulfonylisocyanat in 25 ml trockenem Benzol umgesetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden als Lösungsvermittler 8 ml Dioxan zugesetzt und bei 0^o mit ca. 20 ml Wasser tropfenweise hydrolysiert. Nach 30 Minuten trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige viermal mit Äther. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte 10 g farbloses Öl, das beim Anreiben unter Petroläther zu farblosen Kristallen erstarrte. Nach dem Dünnschichtchromatogramm bestand das Rohprodukt aus 3 Sub-

stanzen: 7a, dem ringgeschlossenen Isomeren 7b (?) und 11.

Sorptionsmittel: Kieselgel HF₂₅₄ - Fertigplatten der Fa. Woelm, Eschwege

Laufmittel: Chloroform/Methanol (9 : 1)

R_F - Werte: 0,65 (7a), 0,8 (7b ?), 0,9 (11)

Auswaschen mit 400 ml Cyclohexan/Benzol (2:1) in der Siedehitze ließ 4,1 g DC-reines 7a zurück. Aus dem Filtrat fielen weitere 1,7 g reines 7a. (Gesamtausbeute 5,8 g), Smp. 117-135°.

Eine Analysenprobe wurde aus Benzol/Cyclohexan 2 : 1 umkristallisiert und lieferte farblose Kristalle vom Smp. 126-135°.

Analyse:

C₁₄H₁₇NO₂S MG 263,4

Einwaage : 3,101 mg

Gefunden :	C :	63,75 %	H :	6,47 %
	N :	5,45 %		

Berechnet :	C :	63,83 %	H :	6,50 %
	N :	5,32 %		

2-Thiocarbamoyl-2.4.4-trimethyl-pentanon-(3) 8

7,0 g rohes (= 2,4 g reines = 14,5 mMol) 3 wurden in 35 ml trockenem Benzol gelöst und unter Stickstoff bei 0° zu einer Lösung von 1,5 ml (17 mMol) N-Chlorsulfonylisocyanat in 30 ml trockenem Benzol getropft. Wie bei 6 beschrieben wurde der Niederschlag mit 6 ml Dioxan in Lösung gebracht und hydrolysiert. Nach einstündigem Rühren wurde die organische Phase abgetrennt, die wäßrige noch zweimal ausgeäthert und die organische Phase wie üblich aufgearbeitet.

Das Rohprodukt wog 2,0 g (69 % Ausbeute) und schmolz bei 104-126°.

Umkristallisieren aus 50 ml Cyclohexan/Benzol 1 : 1 lieferte 1,75 g blättchenförmige Kristalle vom Smp. 128,5 - 130°.

Analyse:

$C_9H_{17}NO_2S$	MG	203,3	
Einwaage :	2,463 mg		
Gefunden :	C : 53,30 %	H : 8,22 %	
	N : 7,13 %		
Berechnet :	C : 53,17 %	H : 8,43 %	
	N : 6,89 %		

2-Thiocarbamoyl-1-phenyl-propanon-(1) 9

Eine Lösung von 9,13 g (55 mMol) 5 in 35 ml trockenem Benzol wurde tropfenweise zu einer Lösung von 5 ml (56 mMol) N-Chlorsulfonylisocyanat gegeben, analog der Umsetzung 8. Nach dem Auflösen des Niederschlags in 20 ml Dioxan wurden unter Eiskühlung 30 ml H_2O zugetropft und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Aufarbeitung erhielt man ein gelbes Öl, das beim Anreiben unter Petroläther langsam kristallisierte und 5,2 g wog (45 % Ausbeute).

Eine Analysenprobe wurde aus Benzol/Cyclohexan (1 : 3) umkristallisiert und lieferte farblose Kristalle vom Smp. $71 - 72,5^{\circ}$.

Analyse:

$C_{10}H_{11}NO_2S$	MG	209,3	
Einwaage :	2,801 mg		
Gefunden :	C : 57,33 %	H : 5,17 %	
	N : 6,78 %		
Berechnet :	C : 57,40 %	H : 5,30 %	
	N : 6,68 %		

3. Darstellung der Δ^3 - bzw. Δ^4 -Thiazolone-(2)

5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -thiazolon-(2) 10

6,0 g (26 mMol) 6a wurden in einer kleinen Destillationsapparatur im Vakuum (0,08 Torr) unter Stickstoff auf 230° erhitzt. Das bei 146° übergehende farblose Öl kristallisierte beim Anreiben unter Äther sofort. Man erhielt 4,9 g (88 %) Rohprodukt, das zwischen 56° und 63° schmolz.

Umkristallisieren aus 35 ml Cyclohexan lieferte 3,0 g farblose Stäbchen vom Smp. 65-66°.

Analyse:

$C_{11}H_{11}NOS$

MG 205,3

Einwaage : 2,965 mg

Gefunden :	C : 64,15 %	H : 5,57 %
	N : 6,57 %	

Berechnet :	C : 64,36 %	H : 5,40 %
	N : 6,82 %	

5,5-Pentamethylen-4-phenyl- Δ^3 -thiazolon-(2) 11

6,4 g (24 mMol) 7a wurden, wie bei 10 beschrieben, erhitzt. Das bei 168° / 0,03 Torr übergehende gelbliche Öl kristallisierte beim Anreiben unter Cyclohexan nach einigen Minuten (Smp. 57-61°) und wog 4,6 g. (Ausbeute 77 %).

Umkristallisation aus 30 ml Cyclohexan lieferte 3,1 g farblose Kristalle vom Smp. 68-71°.

Analyse:

$C_{14}H_{15}NOS$	MG	245,3	
Einwaage :	2,693 mg		
Gefunden :	C : 68,79 %	H : 6,12 %	
	N : 5,63 %		
Berechnet :	C : 68,54 %	H : 6,16 %	
	N : 5,71 %		

5,5-Dimethyl-4-tert. butyl- Δ^3 -thiazolon-(2) . 12

800 mg (4 mMol) rohes 8 wurden im Reagenzglas in ein auf 205-210⁰ vorgeheiztes Ölbad gebracht und 3 Minuten auf diese Temperatur erwärmt. Neben einem hochschmelzenden Rückstand war ein farbloses Öl entstanden, das mit 10 ml heißem Cyclohexan extrahiert wurde. Abdunsten des Lösungsmittels lieferte 400 mg farblose Kristalle (54 % d.Th.) vom Smp. 42-50⁰.

Umkristallisieren aus 10 ml Petroläther brachte 300 mg analysenreine, farblose, stäbchenförmige Kristalle vom Smp. 49-50⁰.

Analyse:

$C_9H_{15}NOS$	MG	185,3	
Einwaage :	2,976 mg		
Gefunden :	C : 58,40 %	H : 8,14 %	
	N : 7,43 %		
Berechnet :	C : 58,34 %	H : 8,16 %	
	N : 7,56 %		

5-Methyl-4-phenyl- Δ^4 -thiazolon-(2) 13³⁴⁾

Wie in 12 beschrieben wurde 1 g (4,8 mMol) 9 sieben Minuten auf 190° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte die gelbe Masse (Smp. 160-169°). Die Rohausbeute betrug 750 mg (entsprechend 82 % d. Th.).

Umkristallisieren aus 20 ml Cyclohexan/Benzol (5 : 2) lieferte 400 mg farblose Kristalle vom Smp. 168-169° (Lit. : 168°).

Analyse:

$C_{10}H_9NOS$	MG	191,26	
Einwaage :	2,584 mg		
Gefunden :	C : 63,07 %	H : 4,80 %	
	N : 7,18 %		
Berechnet :	C : 62,80 %	H : 4,74 %	
	N : 7,34 %		

4. Darstellung der Thiazolidone-(2) und deren Acetate

5.5-Dimethyl-4-phenyl-thiazolidon-(2) 14

Zu einer Suspension von 2 g Lithiumalanat in 35 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren und Erwärmen auf 40° eine Lösung von 1,6 g (7,8 mMol) 10 in 27 ml trockenem Tetrahydrofuran. Das Gemisch wurde noch 90 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, abgekühlt und mit 50 ml feuchtem Äther versetzt. Dann gab man tropfenweise 20 ml Wasser zu. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 1,5 g (93 % Ausbeute) farblose Kristalle, die bei 157-159° schmolzen.

Umkristallisieren von 400 mg Rohprodukt aus 80 ml Cyclohexan lieferte 300 mg analysenreine Kristalle vom Schmp. 158-159°.

Analyse:

$C_{11}H_{13}NOS$	MG	207,3	
Einwaage :	2,734 mg		
Gefunden :	C : 63,53 %	H : 6,22 %	
	N : 6,67 %		
Berechnet :	C : 63,73 %	H : 6,32 %	
	N : 6,76 %		

5,5-Pentamethylen-4-phenyl-thiazolidon-(2) 15

Wie bei 14 beschrieben, wurde eine Lösung von 1,4 g (5,7 mMol) 11 in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran zu einer Suspension von 1,45 g Lithiumalanat in 28 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Nach der Hydrolyse mit 20 ml Wasser und 15 ml 1 : 1 Salzsäure trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase mehrmals mit Äther. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wurde die vereinigte ätherische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt (Schmp. 190-193°) wog 1,1 g (78 % Ausbeute). Zur Analyse wurde aus Benzol/Cyclohexan (2 : 1) umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 191-193°.

Analyse:

$C_{14}H_{17}NOS$	MG	247,4	
Einwaage :	2,941 mg		
Gefunden :	C : 67,77 %	H : 7,00 %	
	N : 5,82 %		
Berechnet :	C : 67,98 %	H : 6,93 %	
	N : 5,66 %		

5,5-Dimethyl-4-tert. butyl-thiazolidon-(2) 16

Aus 1,1 g (6 mMol) 12, gelöst in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran und einer Mischung von 1,6 g Lithiumalanat in 35 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden, analog zu 14, 600 mg farblose Kristalle vom Schmp. 164-167° erhalten (Rohausbeute 55 %).

Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte analysenreine, farblose Kristalle vom Smp. 165-167°.

Analyse:

$C_9H_{17}NOS$	MG	187,3	
Einwaage :	2,063 mg		
Gefunden :	C : 57,89 %	H : 9,09 %	
	N : 7,56 %		
Berechnet :	C : 57,71 %	H : 9,15 %	
	N : 7,75 %		

5,5-Dimethyl-4-phenyl-3-acetyl-thiazolidon-(2) 17

750 mg (3,4 mMol) 14, gelöst in 10 ml Essigsäureanhydrid wurden 45 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen rührte man in 70 ml, 40° warmes Wasser ein und ließ den Ansatz eine Stunde bis zur völligen Zerstörung des überschüssigen Acetanhydrids stehen. Das abgeschiedene Öl kristallisierte beim Anreiben und lieferte 650 mg Rohprodukt. (Ausbeute 77 %).

Umkristallisieren aus Cyclohexan/Petroläther (1 : 4) ergab analysenreine Kristalle vom Schmp. 86 - 87,5°.

Analyse:

$C_{13}H_{15}NO_2S$	MG	249,3	
Einwaage :	3,372 mg		
Gefunden :	C : 62,78 %	H : 5,99 %	
	N : 5,45 %		
Berechnet :	C : 62,62 %	H : 6,06 %	
	N : 5,62 %		

5.5-Pentamethylen-4-phenyl-3-acetyl-thiazolidon-(2) 18

Das Acetat, dargestellt aus 1,04 g (4,2 mMol) 15 und 20 ml Essigsäureanhydrid, fiel beim Einrühren in Wasser als Öl an, das erst nach einwöchigem Stehen kristallisierte. Das Rohprodukt wog 500 mg (41 %) und schmolz bei 78-91°.

Umkristallisation aus Petroläther lieferte farblose, analysenreine Kristalle vom Schmp. 93-94°.

Analyse:

$C_{16}H_{19}NO_2S$	MG	289,4	
Einwaage :	2,780 mg		
Gefunden :	C : 66,68 %	H : 6,59 %	
	N : 4,77 %		
Berechnet :	C : 66,40 %	H : 6,62 %	
	N : 4,84 %		

5. Darstellung der "Michaeladdukte" des 5.5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -thiazolons-(2)

5.5-Dimethyl-4-phenyl-4-methoxy-thiazolidon-(2) 20

1,1 g eines aus 6a, 6b (bzw. 6c) und 10 bestehenden Gemisches wurden in Chloroform auf eine SiO_2 -Säule aufgetragen (Säulenabmessungen 100 cm Höhe, 4 cm Durchmesser, Säulenfüllung 400 g Kieselgel der Aktivität II 0,05 - 0,2 mm der Firma E. Merck A.G., Darmstadt, Füllhöhe 70 cm) und mit Chloroform/Methanol 9 : 1 eluiert.

Während 6a und 6b weiterhin als Gemisch im Eluat vorlagen, konnten aus der vorhergehenden Fraktion 60 mg der Verbindung 20 isoliert werden. Verbindung 10 hingegen war nicht mehr vorhanden.

Farblose Kristalle vom Schmp. 133-140°.

Analyse:

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$	MG	237,3	
Einwaage	:	2,725 mg	
Gefunden	:	C : 60,45 %	H : 6,68 %
		N : 6,06 %	
Berechnet	:	C : 60,73 %	H : 6,38 %
		N : 5,86 %	

5.5-Dimethyl-4-phenyl-4-äthoxy-thiazolidon-(2) 21

1,025 g (5 mMol) 10 wurden in 20 ml absolutem Äthanol unter Zugabe von einigen Tropfen Piperidin eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Einengen der Lösung fielen 1,1 g farblose Kristalle aus (88 % Ausbeute), mit einem Schmelzbereich 95 - 136°.

Umkristallisieren aus 9 ml Cyclohexan lieferte 400 mg analysenreine Kristalle vom Smp. 138-146⁰ (unter Zersetzung).

Analyse:

$C_{13}H_{17}NO_2S$	MG	251,4	
Einwaage :	2,966 mg		
Gefunden :	C : 61,74 %	H : 6,71 %	
	N : 5,62 %		
Berechnet :	C : 62,12 %	H : 6,82 %	
	N : 5,77 %		

[(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-thiazolidonyl-(4)] -phenyl-thioäther 22

715 mg (3,5 mMol) 10 wurden in 40 ml absolutem Äther gelöst und mit 0,46 ml Thiophenol (4,5 mMol) unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach ca. 5 Stunden wurden die ausgefallenen Kristalle (400 mg) abgetrennt. Einengen des Filtrats brachte weitere 360 mg (Rohausbeute 69 %). Schmp: 140-155⁰.

Umkristallisation aus Benzol ergab 510 mg analysenreine, farblose Kristalle vom Schmp. 158-160⁰.

Analyse:

$C_{17}H_{17}NOS_2$	MG	315,5	
Einwaage :	3,235 mg		
Gefunden :	C : 64,77 %	H : 5,49 %	
	N : 4,55 %		
Berechnet :	C : 64,73 %	H : 5,43 %	
	N : 4,44 %		

[(5.5-Dimethyl-4-phenyl)-2-thiazolidonyl-(4)] -carbomethoxymethyl-
thioäther 23

Eine Lösung von 1,025 g (5,0 mMol) 10 in 30 ml absolutem Äther wurde mit 0,6 g (5,5 mMol) Thioglykolsäuremethylester und einigen Tropfen Piperidin 12 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle schmolzen zwischen 98-110° und wogen 1,25 g (81 % Ausbeute).

Umkristallisieren aus 10 ml Benzol/Cyclohexan (1:1) lieferte 900 mg farblose Kristalle vom Schmp. 106-113° (unter Zersetzung).

Analyse:

$C_{14}H_{17}NO_3S_2$	MG	311,4	
Einwaage	:	2,635 mg	
Gefunden	:	C : 54,03 %	H : 5,50 %
		N : 4,44 %	
Berechnet	:	C : 53,99 %	H : 5,50 %
		N : 4,50 %	

2- [(5.5-Dimethyl-4-phenyl)-2-thiazolidonyl-(4)] -malonsäurediäthylester 24

1,54 g (7,5 mMol) 10 wurden in 30 ml abs. Äther gelöst und nach Zugabe von 3,6 ml (24 mMol) Malonsäurediäthylester und 0,25 ml (2,5 mMol) Piperidin 14 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein Öl, das beim Anreiben unter Petroläther 1,8 g farblose Kristalle (66 % Rohausbeute) lieferte.

Umkristallisation aus 20 ml Cyclohexan ergab 1,3 g farblose Kristalle vom Schmp. 121-126°.

Analyse:

$C_{18}H_{23}NO_5S$	MG	365,5	
Einwaage	:	2,751 mg	
Gefunden	:	C : 59,02 %	H : 6,28 %
		N : 3,78 %	
Berechnet	:	C : 59,16 %	H : 6,34 %
		N : 3,83 %	

α -Cyano- α -[(5,5-dimethyl-4-phenyl-2-thiazolidonyl-(4)]-essigsäureäthylester 25

1,025 g (5 mMol) 10 wurden in 25 ml abs. Äther gelöst und mit 0,6 ml (5 mMol) Cyanessigsäureäthylester und einigen Tropfen Piperidin 2 Stunden auf 40° erwärmt.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl, das beim Anreiben unter Cyclohexan und Petroläther kristallisierte. Die Rohausbeute betrug 1,550 g (98 % d.Th.), Schmp. 90-96°. Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (2 : 1) lieferte analysenreine, farblose Kristalle vom Schmp. 104 - 110°.

Analyse:

$C_{16}H_{18}N_2O_3S$	MG	318,4	
Einwaage	:	2,534 mg	
Gefunden	:	C : 60,55 %	H : 5,79 %
		N : 8,81 %	
Berechnet	:	C : 60,36 %	H : 5,70 %
		N : 8,80 %	

5. 5-Dimethyl-4-phenyl-4-nitromethyl-thiazolidon-(2) 26

1,025 g (5 mMol) 10, in 30 ml abs. Äther gelöst, wurden 15 Stunden mit 2,68 ml (50 mMol) Nitromethan und 0,37 ml (3,7 mMol) Piperidin zum Sieden erhitzt. Danach konnte dünnstschichtchromatographisch (Sorptionmittel Kieselgel HF₂₅₄ -Fertigplatten der Firma Woelm; Laufmittel Chloroform, R_F-Wert von 26 : 0,2 ; vgl. R_F(10) = 0,5) kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb eine halbkristalline Substanz (1,3 g), die in 12 ml siedendem Cyclohexan/Benzol (1:1) gelöst wurde. Beim Abkühlen fielen 600 mg farblose Kristalle (45 % Ausbeute) vom Schmp. 130-136°.

Eine Analysenprobe wurde aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert und schmolz bei 134-136°.

Analyse:

$C_{12}H_{14}N_2O_3S$		MG	266,3
Einwaage	:	2,413 mg	
Gefunden	:	C : 54,29 %	H : 5,29 %
	:	N : 10,24 %	
Berechnet	:	C : 54,12 %	H : 5,30 %
	:	N : 10,52 %	

5. 5-Dimethyl-4-phenyl-4-cyan-thiazolidon-(2) 27

In eine Lösung von 1,54 g (7,5 mMol) 10 und 0,55 ml (5,5 mMol) Piperidin in 70 ml abs. Äther wurde drei Stunden lang über Calciumchlorid getrockneter Cyanwasserstoff geleitet. Die ausgefallenen Kristalle (400 mg) wurden abfiltriert; weitere 700 mg (Schmp. 165-178°) erhielt man beim Einengen des Filtrats. Die Rohausbeute betrug 64 %.

Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (2 : 1) lieferte farblose, sublimierbare Kristalle vom Schmp. 177-178°.

Analyse:

$C_{12}H_{12}N_2OS$	MG	232,3	
Einwaage	:	2,635 mg	
Gefunden	:	C : 61,88 %	H : 5,27 %
		N : 11,97 %	
Berechnet	:	C : 62,04 %	H : 5,21 %
		N : 12,06 %	

6. Additionen an die C=N -Bindung der Δ^3 -Oxazolone-(2)

5.5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -oxazon-(2) 19³⁾

5.5-Dimethyl-4-phenyl-4-äthoxy-oxazolidon-(2) 28

Wie bei 21 beschrieben, führte die Reaktion von 1,9 g (10 mMol) 19 nach zwei Tagen zu 1,6 g farblosen Kristallen (68 % Ausbeute) vom Schmp. 136 - 150°.

Umkristallisieren aus 27 ml Cyclohexan brachte 1,2 g farblose Kristalle vom Schmp. 146-150° (unter Zersetzung).

Analyse:

$C_{13}H_{17}NO_3$	MG	235,3	
Einwaage	:	2,977 mg	
Gefunden	:	C : 66,62 %	H : 7,46 %
		N : 6,12 %	
Berechnet	:	C : 66,36 %	H : 7,28 %
		N : 5,95 %	

[(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -phenyl-thioäther 29

Bei der Umsetzung von 1,9 g (10 mMol) 19 mit 1,3 g (11,8 mMol) Thiophenol, analog zu 22, erhielt man nach einer Stunde 1,9 g farblose Kristalle vom Schmp. 129-136^o (Rohausbeute 65 %).

Eine Analysenprobe wurde aus Benzol umkristallisiert und lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 137-139^o.

Analyse:

	$C_{17}H_{17}NO_2S$	MG 299,4	
Einwaage	: 2,945 mg		
Gefunden	: C : 68,33 %	H : 5,99 %	
	N : 5,24 %		
Berechnet	: C : 68,20 %	H : 5,72 %	
	N : 4,68 %		

[(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -carbomethoxymethyl-thioäther 30

Die Umsetzung von 1,9 g (10 mMol) 19, wie bei 23 beschrieben, lieferte 1,8 g farblose Kristalle (61 % Ausbeute), die bei 80-85^o schmolzen. Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol (1 : 1) brachte farblose Kristalle vom Schmp. 102^o.

Analyse:

	$C_{14}H_{17}NO_4S$	MG 295,4	
Einwaage	: 2,421 mg		
Gefunden	: C : 57,06 %	H : 5,79 %	
	N : 5,00 %		
Berechnet	: C : 56,93 %	H : 5,80 %	
	N : 4,74 %		

2- [(5,5-Dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -malonsäurediäthylester 31

1,9 g (10 mMol) 19 wurden analog 24 umgesetzt und lieferten nach 3-tägigem Erwärmen auf 40⁰ 1,75 g rohes 31, das zwischen 70-106⁰ schmolz. (Rohausbeute 50 %). Die Umkristallisation aus 45 ml Cyclohexan ergab 1,3 g farblose Kristalle vom Schmp. 110-111,5⁰.

Analyse:

$C_{18}H_{23}NO_6$	MG	349,4	
Einwaage	:	3,066 mg	
Gefunden	:	C : 62,16 %	H : 6,66 %
		N : 4,04 %	
Berechnet	:	C : 61,88 %	H : 6,64 %
		N : 4,01 %	

α -Cyano- α - [(5,5-dimethyl-4-phenyl)-2-oxazolidonyl-(4)] -essigsäureäthylester 32

1,35 g (7,15 mMol) 19 wurden in 50 ml abs. Äther suspendiert und mit 6,0 ml (56 mMol) Cyanessigsäureäthylester und 0,7 ml (7 mMol) Piperidin zum Sieden erhitzt. Nach drei Stunden waren 400 mg farblose Kristalle ausgefallen. Einengen des Filtrats brachte weitere 1,2 g Kristalle (74 % d. Th.), die zwischen 77 - 105⁰ schmolzen. Umkristallisieren aus 45 ml Benzol lieferte 1,1 g farblose Kristalle vom Schmp. 142- 143,5⁰.

Analyse:

$C_{16}H_{18}N_2O_4$	MG	302,3	
Einwaage	:	2,668 mg	
Gefunden	:	C : 63,56 %	H : 5,93 %
		N : 9,33 %	

Berechnet	:	C :	63,56 %	H :	6,00 %
		N :	9,27 %		

5.5-Dimethyl-4-phenyl-4-nitromethyl-oxazolidon-(2) 33

Bei der zu 26 analogen Umsetzung von 1,65 g (8,5 mMol) 19 fielen nach zweitägigem Erwärmen auf 40° farblose Kristalle aus, die zwischen 129 - 142° schmolzen. (Rohausbeute 1 g , entsprechend 47 %).

Umkristallisieren aus 60 ml Cyclohexan/Benzol (3 : 4) brachte 700 mg analysenreine, farblose Kristalle vom Schmp. 142-143°.

Analyse:

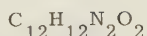
$C_{12}H_{14}N_2O_4$	MG	250,3	
Einwaage	:	2,852 mg	
Gefunden	:	C : 57,73 %	H : 5,68 %
		N : 10,98 %	
Berechnet	:	C : 57,60 %	H : 5,63 %
		N : 11,19 %	

5.5-Dimethyl-4-phenyl-4-cyan-oxazolidon-(2) 34

Wie bei 27 beschrieben, wurde in eine Lösung von 1,42 g (7,5 mMol) 19 in 100 ml abs. Äther Cyanwasserstoff geleitet. Das Rohprodukt, farblose Kristalle vom Smp. 160-172°, wog 1,4 g (87 % d. Th.)

Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol 1 : 2 ergab analysenreine Kristalle vom Schmp. 165-173°.

Analyse:



MG 216,2

Einwaage : 2,353 mg

Gefunden : C : 66,54 % H : 5,47 %
N : 13,01 %

Berechnet : C : 66,60 % H : 5,59 %
N : 12,95 %

7. Darstellung der Grignardprodukte

5,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-2-hydroxy- Δ^3 -thiazolin 35

Zu einer Lösung von 1,64 g (8 mMol) 10 in 65 ml abs. Äther wurde die Grignardlösung, dargestellt aus 3,1 g Brombenzol (20 mMol) und 0,5 g Magnesium (20 mMol) in 50 ml Äther, zugetropft. Nach einstündigem Erwärmen zum gelinden Rückfluß ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und filtrierte den geringen Niederschlag ab.

Sowohl der Rückstand als auch das Filtrat wurden getrennt mit einer Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, mit Äther extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Während nach der Dünnschichtchromatographie das Hydrolyseprodukt des Rückstands aus 5 Substanzen bestand, enthielt das Filtrat nahezu nur eine Verbindung vom Schmp. 130-138° (Rohausbeute 1 g, entsprechend 44 % d. Th.).

Umkristallisieren aus 20 ml Cyclohexan lieferte 450 mg sublimierbare, farblose Kristalle vom Schmp. 136-138°.

Analyse:

$C_{17}H_{17}NOS$	MG	283,4	
Einwaage :	2,970 mg		
Gefunden :	C : 72,01 %	H : 6,06 %	
	N : 4,99 %		
Berechnet :	C : 72,05 %	H : 6,05 %	
	N : 4,94 %		

1- [Hydroxy-diphenylmethyl-imino] -1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl-propan 36

Wie bei 35 beschrieben, wurde zu einer 40° warmen Lösung von 1,5 g (8 mMol) 19 in 90 ml abs. Äther die Grignardlösung zugetropft. Dabei fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Während das Filtrat bei der zu 35 analogen Aufarbeitung nur ca. 100 mg DC-unreine Substanz lieferte, brachte die Hydrolyse des Niederschlags 1,0 g (36 % d. Th.) farblose Kristalle, die sich nahezu rein erwiesen und zwischen 215 - 225° schmolzen.

Eine Analysenprobe wurde aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) umkristallisiert und lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 231°.

Analyse:

$C_{23}H_{23}NO_2$	MG	345,4	
Einwaage :	2,305 mg		
Gefunden :	C : 79,65 %	H : 6,40 %	
	N : 3,97 %		
Berechnet :	C : 80,00 %	H : 6,70 %	
	N : 4,06 %		

LITERATUR-VERZEICHNIS

- 1) Knott E.B., J. chem. Soc. (London) 1960, 4244
- 2) Sohár P., Nyitrai J., Zauer K., Lempert K.
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 58, 165 (1968)
- 3) Hofmann H., Wagner R., Uhl J., Ber.dtsch.chem.
Ges. 104, 2134 (1971)
- 4) Gompper R., Ber. dtsch. chem. Ges. 89, 1748 (1956)
- 5) Bacchetti T., Sartori A., Gazz. chim. ital.
83, 655 (1953)
- 6) Schönberg A., Iskander Y., J. chem. Soc. (London)
1942, 90
- 7) Kretow A., Pantschenko A., Konowaltschik A.,
J. allg. Chem. (russ.) 1 (63), 396 (1931); ref. C1932 I, 2835
- 8) Asinger F., Offermanns H., Fortschrittsberichte des
Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1594, S.38, Westdeutscher Verlag,
Köln u. Opladen 1966
- 9) Bose A.K., Sudarsanam V., Anjaneyulu B.,
Manhas M.S., Tetrahedron 25, 1191 (1969)
- 10) Asinger F., Thiel M., Esser G., Liebigs Ann. Chem.
610, 33 (1957)
- 11) Asinger F., Schäfer W., Triem H., Mh.Chemie
97, 1510 (1966)
- 12) Oki M., Funakoshi W., Nakamura A., Bull. Chem.
Soc. Japan 44, 828 (1971); ref. Synthesis 1972, 642
- 13) Maurin J., Paris R., J. Chim. phys. 48, Nr. 9-10 (1951)

- 14) Bellamy L.J., Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 149, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1966
- 15) Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie Bd. IX, S. 43, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955
- 16) Walter W., Bode K.-D., Angew. Chem. 79, 285 (1967)
- 17) Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie Bd. IX, S. 834, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955
- 18) Riemschneider R., Orlick G., Mh. Chemie 84, 313 (1953)
- 19) Für die kostenlose Überlassung von N-Chlor-sulfonyl-isocyanat danke ich den Farbwerken Hoechst A.G.
- 20) Graf R., Angew. Chem. 80, 179 (1968)
- 21) Smith J.F., Friedrich E.C., J. Amer. chem. Soc. 81, 161 (1959)
- 22) Bartlett P.D., Stiles M., J. Amer. chem. Soc. 77, 2806 (1955)
- 23) Yoshida Sh., Pharm. Bull. (Japan) 2, 249 (1954)
- 24) Pinchas S., Ben-Ishai D., J. Amer. chem. Soc. 79, 4099 (1957)
- 25) Bellamy L.J., Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 165, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1966
- 26) Rao C.N.R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 262, Academic Press 1963, New York und London
- 27) Abschätzung unter Zuhilfenahme der Stereomodelle und des Diagramms für die Zonen gleicher Verschiebung durch den Ringstromeffekt in der Nähe des Benzolringes:
Johnson C.E., Bovey F.A., J. chem. Phys. 29, 1012 (1958)
- 28) Sekachev P.G., Otkrytiya Izobret., Prom. Obraztsy., Tovarnye Znaki 49 (1), 90 (1972); ref. C.A. 76, 113204 g (1972)

- 29) Beyer H., Pyl Th., Ber. dtsh. chem. Ges. 87, 1505 (1954)
- 30) Chanon M., Metzger J., Bull. Soc. Chim. France
(7) 1968, 2868
- 31) Hall H.K. Jr., Zbinden R., J. Amer. chem. Soc.
80, 6428 (1958)
- 32) Gompper R., Herlinger H., Ber. dtsh. chem. Ges.
89, 2825 (1956)
- 33) Ettlinger M.G., J. Amer. chem. Soc. 72, 4699 (1950)
- 34) Dhami K.S., Arora S.S., Narang K.S.,
J. org. Chem. 27, 2147 (1962)
- 35) Harjit S., Santokh S., Tetrahedron Letters 1970, 585
- 36) Groebel W., Ber. dtsh. chem. Ges. 93, 896 (1960)
- 37) Ottmann G., Hoberecht H., Hooks H. jr.,
Angew. Chem. 79, 1063 (1967)
- 38) Leonard N.J., Hay A.S., J. Amer. chem. Soc. 78, 1984
(1956)
- 39) Gilman H., Dickey J.B., J. Amer. chem. Soc. 52, 4573
(1930)
- 40) Surrey A.R., J. Amer. chem. Soc. 69, 2911 (1947)
- 41) Asinger F., Schäfer W., Witte E.-Chr.,
Angew. Chem. 76, 273 (1964)
- 42) Cram D.J., Fundamentals of Carbanion Chemistry,
Academic Press, New York und London 1965
- 43) Baxter J., Cameron D.W., Thoseby M.R.,
J. chem. Soc. (London) 1970, 850
- 44) Emling B.L., Horvath R.J., Saraceno A.J.,
Ellermeyer E.F., Haile L., Hudac L.D.,
J. org. Chem. 27, 657 (1959)

- 45) A s i n g e r F., G l u c h G., 'Liebigs Ann. Chem. 649, 103 (1961)
- 46) O t t i n g W., D r a w e r t F., Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 1469 (1955)
- 47) A r a k a w a K., M i y a s a k a T., O h t s u k a H., Chem. Pharm. Bull. 20, 1041 (1972)
- 48) F i l l e r R., "Recent Advances in Oxazolone Chemistry" in K a t r i t z k y A. R., Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 4, S. 75; Academic Press, New York und London (1965)
- 49) B o y e r J. H., S t r a w D., J. Amer. chem. Soc. 75, 1642 (1953)
- 50) S t e v e n s C. L., F a r k a s E., J. Amer. chem. Soc. 74, 618 (1952)
- 51) T e m n i k o v a T. J., S k o r o k h o d o v S. S., J. allg. Chem. (russ.) 26, 1897 (1956); ref. C. A. 51, 4938 (1957)
- 52) C a t c h J. R., H e y D. H., J o n e s E. R. H., W i l s o n W., J. chem. Soc. (London) 1948, 276
- 53) N e w m a n M. S., L i n s k J., J. Amer. chem. Soc. 71, 936 (1949)
- 54) H e s s e G., J ö r d e r J., Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 924 (1952)

LEBENS LAUF

U H L Jürgen

geboren : 18. März 1944 in München

Eltern : Adolf Uhl, Steuerrat
Therese Uhl, geb. Miederer

Schulen : 1950-1954 Volksschule am Herschelplatz
Nürnberg
1954-1963 Realgymnasium Nürnberg

Reifeprüfung : 17. Juli 1963

Studium : November 1963 - Juli 1970
Universität Erlangen-Nürnberg
Fach: Chemie

Beginn der
Dissertation : September 1970

Prüfungen : Diplom-Vorexamen: 13.7.1966
Diplom-Examen (mündl.): 2.6.1969
Diplom (Abschluß der Diplomarbeit): 21.7.1970

Berufliche
Tätigkeit : 1.6.1969 - 30.9.1972 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft
seit 1.10.1972 Verwalter einer wissenschaft-
lichen Assistentenstelle

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
